





ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

114. BAND

MIT 47 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN

1938

Z. anal.
Chem.

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Originalabhandlungen.

	Seite
Bogatzki, G., Methode zur photometrischen Bestimmung des Wolframs im Stahl (mit 3 Abbildungen)	170
Brinkmann, G. und Schmedding, W., Die Bestimmung des Mangans als $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (mit 1 Abbildung)	161
Castiglioni, A., Über die Bestimmung kleiner Mengen von Eisen im Quecksilber	257
Fresenius, R., Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl mit dem Apparat von J. K. Parnas	275
Geffcken, W. und Hamann, H., Über ein einfaches Titrationsverfahren zur Bestimmung von Fluor- und Kieselfluorwasserstoff-Ionen	15
Grubitsch, H. und Sinigoj, J., Über die Genauigkeit der Dithizon-Mischfarbentitration (mit 2 Abbildungen)	30
Hegedüs, M., Jodometrische Zinnbestimmung in Gegenwart von Antimon (mit 1 Abbildung)	200
Jány, J. und Morvay, A., Über die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl	120
Jovanovitch, S. Lj., Schnellelektroanalytische Antimon-Bestimmung	415
Karaoglanov, Z., Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. I. Teil. Reaktionen der Kationen	81
Krüger, A., Über ein Verfahren zur Trennung des Eisens von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan	241
Kvist, T., Über die Bestimmung von Kieselsäure in Quarziten durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure (mit 1 Abbildung)	21
Millner, Th., Das Ausbleiben der ammoniakalischen Silberoxydfällung in Gegenwart kleiner Ammoniumnitratmengen	26
Parnas, J. K., Über die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in der Modifikation von Parnas und Wagner (mit 6 Abbildungen)	261
Quitmann, E., Über den Reduktionswert der Luft	1
Ripan-Tilici, Raluca, Konduktometrische Bestimmung von seleniger Säure mit Blei-Ion	409
Ripan-Tilici, Raluca, Potentiometrische Bestimmung von seleniger Säure mit Blei-Ion	412
Sauer, E. und Rak, G., Über ein Verfahren zur Bestimmung der organischen Stoffe in Wässern (mit 1 Abbildung)	182
Spengler, W., Über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration von Ammoniumphosphormolybdat-Fällungen	385
Spengler, W., Phosphorsäurebestimmung in Apatiten im Vergleich mit anderen Rohphosphaten	405
Szebellédy, L. und Madis, W., Ferroin als Redoxindikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite	116
Szebellédy, L. und Madis, W., Rubrophen als Redoxindikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite	197

Szebellédy, L. und Madis, W., Über die bromatometrische Bestimmung des Ferroeisens	249
Szebellédy, L. und Madis, W., Über die bromatometrische Bestimmung des Thiocarbamids	253
Szebellédy, L. und Madis, W., Über die bromatometrische Bestimmung der Rhodanide	343
Szebellédy, L. und Madis, W., Über die bromatometrische Bestimmung der Oxalate	347
Szebellédy, L. und Madis, W., Über die bromatometrische Bestimmung des Calciums	350
Wurzschnitt, B. und Zimmermann, W., Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote und Krekeler und der in DRP. 642166 der I. G. Farbenindustrie beschriebenen Apparaturen in der chemischen Technik, insbesondere zur Bestimmung von Halogenen, Schwefel und anderen flüchtigen Elementen (mit 4 Abbildungen)	321
Zieke, K., Die Bestimmung von Phosphid und Phosphat in Calciumcarbid	193
Zöllner, C., Die Fällung des Cadmiums als Sulfid und seine Trennung von Zink	8

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. R. Fresenius. O. Fuchs. P. Haas.
H. Hölemann. A. Schleicher.

Radioaktivität (P. A. McDonald und E. M. Campbell. A. Snarski. I. J. Starik und A. S. Smagina. J. A. Bottema. R. D. Evans. A. Piccard und L. Meylan. A. B. Werigo. G. Herzog. H. Fränz und C. Weiß. L. D. Roberts. W. Kosmath und O. Gerke. G. Aliverti und G. Rosa. G. Aliverti. O. Erbacher und K. Philipp. Marthe Leblanc. R. Großmann. P. L. Bobin)	38
Qualitative und quantitative Spektralanalyse (G. Hansen. Carl Zeiss. R. Ramb. G. Scheibe. O. Schließmann und K. Zänker. K. Zänker. F. H. Emery und H. S. Booth. A. de Gramont. A. R. Striganow. E. Brand. F. Twyman und E. Harvey. K. A. Ssuschenko. G. S. Landsberg. S. L. Mandelstam, S. W. Tuljankin und W. W. Zeiden. S. L. Mandelstam, W. F. Smirnow und W. W. Zeiden. S. A. Alexandrow und S. M. Raisski. S. L. Mandelstam, S. M. Raisski und W. W. Zeiden. H. B. Vincent und R. A. Sawyer. A. R. Striganow. G. Scheibe und A. Schöntag. E. Lay und A. Keil. H. Martin. L. Wwedjenski und S. L. Mandelstam) [mit 1 Abbildung]	43
Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse (W. Böttger. Th. A. Thomson. A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes. L. Rosenthaler. G. Bertrand und L. de Saint-Rat. I. M. Korenman und E. N. Lukasheva. S. Augusti. G. Denigès. J. V. Dubský, A. Langer und E. Wagner. J. V. Dubský und M. Hrdlička. H. Fritz) [mit 1 Abbildung]	125
Qualitative Analyse (G. Charlot. T. W. Davis und N. Kornblum. R. Fabre und T. G. Tomesco. A. Ionesco-Matiu und C. Popesco. F. T. Jones und C. W. Mason)	208

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe (J. Mika. A. Soltys. E. Pozzi-Escot. H. Roth. J. Unterzaucher) [mit 4 Abbildungen]	278
Physikalische und physikochemische Methoden und Apparate in der Mikrochemie (M. Servigne und E. Vassy. M. Servigne. G. Lehmann. F. Fuhrmann) [mit 2 Abbildungen]	280
Polarographie (G. Thanheiser und G. Maaßen. G. Maaßen. V. Vitek)	352
Elektroanalyse (L. Wolf)	356
Leitfähigkeit (H. C. Parker und Elizabeth W. Parker. G. Jones und M. J. Prendergast)	356
Literatur (W. Seith und K. Ruthhardt. L. Zechmeister und L. v. Cholnoky. E. Schmidt, J. Gadamer und F. v. Bruchhausen. W. Strecker. H. Bode und H. Ludwig. K. Weber. A. Ehringhaus)	425
Internationale Tabelle der stabilen Isotopen 1938 (Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie. A. O. Nier)	427
Polarisationsmikroskopische Beobachtung mit reflektiertem Licht (H. Pfeiffer)	428
Polarisationsfilter-Halbschattenanalysator (A. H. Pfund)	428
Photometrische Messungen (E. J. King und G. A. D. Haslewood)	428
Polarimetrie (P. Karsten)	429
Lichtrelais (Chilowsky)	429
Elektrocapillarmethode der qualitativen Analyse (S. I. Djatschkowski)	429
Untersuchung von Jodverbindungen (G. H. Ortiz. N. R. Dhar und R. N. Mittra)	429
Bestimmung der Konzentration von Ammoniumfluoridlösungen (M. Schütza)	430
Herstellung und Aufbewahrung von Chromosulfatlösungen (H. W. Stone und C. Beeson)	430
Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Ergebnis der Myliusprobe (W. Deisinger)	431
Filtration und Auswaschen der wasserlöslichen Phosphorsäure aus Analysenproben (W. H. McIntire, R. M. Jones und L. J. Hardin)	431
Rückgewinnung des Chloroforms ausgebrauchter Dithizonlösungen (D. A. Biddle)	431
Feststellung des Mannitgehaltes in Lösungen (M. Frèrejacque)	431
Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl (I. Esat)	432
Verwendbarkeit der konzentrierten Jodwasserstoffsäure in der analytischen Chemie (E. R. Caley und M. G. Burford)	432

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. P. Haas. W. M. Hartmann. H. Hölemann.
R. Klockmann.

Vanadin (J. I. Kretsch. N. A. Tananajew und G. A. Pant-schenko. A. S. Komarowsky. W. E. Lewensson und A. T. Kotschmarew)	55
Uran (F. M. Schemjakin, W. W. Adamowitsch und N. P. Pawlowa)	57

	Seite
Einfluß des p_H -Wertes auf die Fällung von Cadmium, Wolfram und Uran mit 8-Oxychinolin (H. R. Fleck) [mit 1 Abbildung]	57
Vanadin, Chrom und Molybdän in Silicatgesteinen (E. B. Sandell)	59
Mikro-Mineralanalyse (R. Dworzak und A. Friedrich-Liebenberg. O. Hackl)	63
Magnesiumlegierungen (W. H. Withey)	136
Zinn (E. R. Caley und M. G. Burford)	137
Analyse von flußspathaltigem Schwerspat (E. S. Hertzog)	211
Arsen (A. Pomerantz und M. Mc Nabb. M. J. James-Lewis. S. J. Fainberg und L. B. Ginzburg. J. I. Fogelsson und N. W. Kalmykow. J. H. Křepelka und B. Rakušan. I. Wada, S. Kitajima und J. Takagi. H. E. Crossley) [mit 1 Abbildung]	214
Aufschlußmittel für Chromeisenstein und chromithaltige feuerfeste Stoffe (W. Erber)	218
Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und Kiesabbränden (H. Senf und A. Schöberl. A. Schöberl. H. Krekeler)	218
Mikro-Maßanalyse (J. Lindner. B. Norberg. K. Linderström-Lang und H. Holter. E. B. Sandell und I. M. Kolthoff) [mit 3 Abbildungen]	284
Mikro-Colorimetrie (Richard Berg, E. S. Fahrenkamp und W. Roebing)	289
Mikro-Elektrolyse (F. Hernler und R. Pfeningberger) [mit 1 Abbildung]	290
Mikrosublimation (A. Soltys) [mit 1 Abbildung]	292
Bestimmung von Barium, Schwefel und Schwefelsäure in den verschiedensten Substanzen (S. J. Kochor)	357
Bestimmung von Sulfat, Calcium und Magnesium in reinem Kochsalz (A. C. Shuman und N. E. Berry) [mit 1 Abbildung]	358
Bestimmung von Calciumoxyd in Hochofenschlacken und Kalksteinen (R. N. Golowaty)	360
Aluminium (K. Steinhäuser. I. Ubaldini und V. Pelagatti. W. J. Tartakowski)	360
Literatur [C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovsky und N. Strafford (Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien). W. D. Treadwell. Wilhelm Klemm. H. Funk]	434
Trennung der seltenen Erden (W. Fischer, W. Dietz und O. Jübermann)	437
Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemischen (D. T. Bonney und W. J. Huff. C. Paal und C. Amberger. K. Lauer)	437

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

Elisabeth Drexler. R. Fresenius. P. Haas. O. Ripl.

Literatur (C. Weygand)	440
------------------------	-----

1. Elementaranalyse.

Mikro-Elementaranalyse (A. Friedrich und H. Sternberg. H. Lieb und A. Soltys. H. Roth. A. Friedrich und F. Mandl. R. J. Williams. W. H. Hamill [mit 1 Abbildung]	140
--	-----

Stickstoff (J. B. Robertson. J. W. Alexejewski und S. J. Golbreich)	441
2. Qualitative und quantitative Analyse.	
Anthranilsäure (H. Funk und M. Ditt. L. N. Petrowa und N. Nikolajew)	66
Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters (S. Sabetay. H. Mehner. E. und H. Erdmann. R. Delaby und S. Sabetay. A. Hesse und O. Zeitschel. C. L. Palfray)	67
Essigsäure, Acetat (M. Mugdan und J. Wimmer. L. J. Curtman und A. A. Polachek)	67
Qualitative organische Mikroanalyse (L. Rosenthaler. C. J. van Nieuwenburg und L. M. Brobbel. L. Kofler und F. A. Müller)	145
Mikrotitration der sehr schwachen Basen (J. Mika) [mit 2 Abbildungen]	147
Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Gegenwart von Eiweißstoffen (E. Hoff-Jørgensen)	442
Bestimmung von Allylverbindungen und Allylbarbitursäurederivaten (Flora Wessel und Marta Keszler)	442
Farbreaktion zwischen Nitroprussid und Cystein (G. Scagliarini)	442
Campherbestimmung (W. J. Tischtschenko und M. A. Grechnew)	443
Bestimmung von Harzsubstanzen in technischem Calciumacetat (W. P. Semljanitzyn)	443
Bestimmung der Hexosen durch Gärung (O. Meyerhof und W. Schulz)	443
Löslichkeit der Thalliumsalze der Fettsäuren (G. Canneri und D. Bigalli)	444
Bestimmung der Glycerinsäure (S. Rapoport)	444
Bestimmung von Formaldehyd und Benzaldehyd (B. Carli und R. Airoidi)	444
Analyse von Methanol-Äther-Wasser-Mischungen (S. Doldi)	445
Bestimmung von Äthylalkohol-Äthyläther-Gemischen (J. Kubias)	445
Bestimmung von Isopropylalkohol (J. Batscha und S. Reznok)	445
Bestimmung des Acetylens in flüssigem Sauerstoff (W. S. Tschernjak und I. I. Strishewski)	445
Bestimmung nicht durchnitrierter Kohlenwasserstoffe im Nitroxylol (W. Lenchold)	445
Nachweis von Guanidin (M. X. Sullivan. Ch. E. Braun und F. M. Rees)	446
Bestimmung von Harnsäure (G. Vergez)	446
Bestimmung der Toluidine (D. Cismaru)	446

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. R. Fresenius. P. Haas. H. Hölemann. R. Strohecker.

Untersuchung von Bier und Bierrohstoffen (Y. Deux. A. Schewdow. J. de Clerck. A. Ssokolowski und S. Skubijewa. A. Hansen und Aage Lund. K. Schmorl. Mühlenchemie. Th. Hajek. L. S. Walters)	69
---	----

	Seite
Ölkuchen und Ölsamen (S. S. Mirskaja. P. S. Saitschenko und W. P. Rshechin)	71
Untersuchung verschiedener Lebensmittel (A. F. Woitkewitsch. F. Werr. E. Bottini. L. W. Raymond. W. Jorschow. H. Jesser und E. Thomae)	72
Fette (H. L. Roschen und W. J. Lehmann. A. Dudenkov. R. Marcille. S. H. Bertram)	149
Mikrochemie der Nahrungsmittel (I. M. Kolthoff und J. J. Lingane. P. Thomas und G. Carpentier. J. Gangl und E. Liedl. E. Grünsteidl und T. Stobiecki)	150
Zucker (M. Sanderova und K. Sander. O. Spengler und K. Zablinsky. G. d'Orazi. F. Massa. H. Riehm. M. Martaire. J. A. Ambler und S. Byall. G. G. Kindt. O. Spengler, K. Zablinsky und A. Wolf. A. Chaudun. H. Claassen. R. Pajetta. D. Lever. V. Harlay. E. Schapiro. A. Jolles. Elisabeth Rosenblüh-Roboz und G. Vavrinez. R. A. Stageman und D. T. Englis. H. R. Kraybill, W. J. Youden und J. T. Sullivan. P. Bobkow und M. Rupnowskaja. G. Reif. Th. v. Fellenberg und P. Demont. Th. v. Fellenberg)	292
Polarographische Untersuchung von Milchprodukten (W. Mohr und J. Wellm. F. Kieferle und J. Gloetzel)	362
Literatur (H. Klut. B. Bürger. H. Fuchß, H. Bruns und H. Haupt. K. Hennig)	446
Nachweis der künstlichen Färbung von Fetten mittels der chromatographischen Analyse (H. Thaler) [mit 1 Abbildung]	448

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

**H. Brückner. R. Fresenius. P. Haas. R. Klockmann.
F. Neumüller.**

Mikrochemie. Technische Anwendungen (Waleria Janczak. T. Milobedzki und J. F. Grebski. H. Graveststein und A. W. F. Middelberg. A. Frey-Wyssling. K. Kanamaru)	74
Lichttechnische Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe (Auerforschungsstiftung)	80
Lanthan und Lanthanverbindungen (Auerforschungsstiftung)	80
Potentiometrische Titration im Hüttenlaboratorium (E. Feil. H. Brintzinger und E. Jahn. P. Klinger, E. Stengel und W. Koch. O. Hauser und A. Lewite. P. Dickens und G. Maaßen. N. J. Chlopin) [mit 2 Abbildungen]	220
Harze und Harzsäuren (W. Riess. J. P. Cherasskowa und L. A. Weißbrut. W. Ruziczka. F. J. Squire. M. N. Ghose und S. N. Bhattacharjee)	233
Farbnessungen (P. Kraus. J. F. H. Custers. J. K. Putzeiko. Fujii-Kanekoto)	235
Leder, Gerberei (E. Müller und A. Luber. C. Riess und A. Papayannis. V. Kubelka und E. Weinberger. V. Kubelka und K. Ziegler. V. Kubelka, V. Nömc und F. Berka. F. A. Ssapegin und M. S. Strojew. I. D. Clarke und R. W. Frey. M. Bergmann und F. Mecke. G. F. Smith und V. R. Sullivan. L. J. Weiland. W. J. Seymour und A. W. Green-	

stein. C. Riess. E. Stiasny. H. B. Merrill und C. Benrud. J. A. Wilson)	310
Sulfonierle Öle (E. Jaffe. D. Burton und G. F. Robertshaw. E. J. French)	319
Glas (H. Schilling. U. S. Bureau of Standards. O. Hahn. M. N. Rostowa und W. G. Woano. E. Berger, W. Geffcken und K. v. Stößer. M. Heckter. Gantois, Lejeune, Noël und Scohy. S. Shinkai und K. Takahashi. W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen. L. F. Gabel)	363
Email (W. Dawihl. Vielhaber)	365
Literatur [C. Ungewitter. Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie (C. Ungewitter und H. Wegner). L. Seidler. C. Koepfel. A. Jenny]	450
Zement (R. W. Stenzel. H. Oliver und K. M. Roberts. N. N. Jurganow. M. Spindel. L. D. Jerschow. F. W. Meier. N. S. Kossow. V. Rodt. E. E. Maczkowske. E. A. Ledyard. H. Mc Larmour, E. Mc Master und O. C. Frei. R. B. Rudy. N. A. Tananajew)	452
Sand und Ton (T. Schauer. L. Tronstad)	455
Bestimmung der „Tonsubstanz“ in Kaolinen, Tonen und tonerereichen Böden (A. Abel und K. Utescher)	456
Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von Schmierölen (H. Brückner) [mit 1 Abbildung]	456

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas. H. Hölemann.

Heilmittelchemische Mikronachweise und -bestimmungen (L. Rosenthaler und G. Beck. Th. Sabalitschka. G. Denigès. R. Fischer und H. Ehrlich)	154
Alkaloidhaltige Arzneimittel (P. Pulewka. S. M. Bolotnikow und F. L. Grinberg. G. Baker und D. C. B. Jordan. W. A. N. Markwell. W. Neumann. W. A. Jacobs. J. A. Sanchez)	366
Untersuchung verschiedener pharmazeutischer Stoffe (S. Hermann und P. Neuschul. V. Lucas. L. Bracaloni. F. Berger. M. Kochmann und H. Kunz. A. Lévêque und J. Moulin. C. van Zijp. R. Kleinert. K. Bambach und T. H. Rider. D. Payer. K. Peták. H. Kaiser. H. Will. Ch. F. Poe. C. H. Hampshire und G. R. Page. M. M. Janot und M. Mouton. W. Karaffa-Korbitt. L. Rosenthaler. L. D. Korosstischewskaja. Marguerite van Hauwaert. H. Leonhardt und R. Klockmann. R. P. Jacquemain und H. Mistroff. G. F. Reddish. D. Bartos und J. Buchgraber. E. Klarman und V. A. Shternov. A. Mossini. M. G. Vergez)	368
Polarographische Prüfung von Äthyläther (B. A. Gosman)	375

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas.

Alkoholbestimmung in Körperflüssigkeiten (E. Flotow. W. Brandt. E. Flotow und G. Nauenburg. A. Heiduschka und G. Steulmann. P. Liebesny. E. Nicoloff und M. Marcoff. H. Newman) [mit 4 Abbildungen]	158
---	-----

	Seite
Zuckerbestimmung in Körperflüssigkeiten (E. Herzfeld. W. H. Forbes und A. Andreen-Svedberg. M. le Berre. G. Fontès und L. Thivolle. F. Leti)	237
Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen anorganischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus (B. Norberg) . .	238
Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus (E. Abderhalden. W. Halden und G. K. Unger. A. A. Hijmans van den Bergh und P. Muller)	239
Pflanzenphysiologie (S. Prát. L. H. Rogers und O. E. Gall. L. H. Rogers. A. P. Vanselow und B. M. Laurance. J. Tischer. N. N. Iwanoff. R. Kunze. J. Kisser und Y. Kondo. L. Fernandes. G. Klein, E. Siersch und H. Linser. M. Steiner) [mit 1 Abbildung]	375

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Arsen (E. Kahane und M. Pourtoy. F. P. Carey, G. Blodgett und H. S. Satterlee. J. F. Reith. G. A. Quincke und M. Schnetka. H. Tannenholz und Kathleen Muir. G. Lockemann)	459
Blei (H. Jesser. E. Sieber)	462
Bestimmung von Benzol bei Vergiftungen (M. Péronnet. Chavassieu und Morel)	462
Nachweis und Bestimmung von Aloe (G. F. Hall und W. M. Keightley)	463
Isolierung und Nachweis von Cantharidin bei Vergiftungen (E. Lefébure)	463
Erforschung von Vergiftungen mit Solanin (S. G. Willimott) .	464
Giftige Verfälschungen von Linsen (P. Brun)	464
Untersuchung der färbenden Substanz bei Mehlen aus denaturiertem Getreide (C. Gicquel)	464

Über den Reduktionswert der Luft.

Von

E. Quitmann.

Aus dem Hygienischen Institut der Reichshauptstadt Berlin.
(Direktor: Dr. Sütterlin.)

[Eingegangen am 24. Juni 1938.]

Als Maß für die Beurteilung der Luftbeschaffenheit in bewohnten Räumen dient im allgemeinen der Gehalt der Luft an Kohlensäure und Wasserdampf¹⁾, obwohl sich diese Stoffe meist nicht in einem Maße anreichern, daß durch ihre Anwesenheit der unangenehme Eindruck der „verbrauchten“ Luft entsteht. Zur Erzeugung dieses Eindrucks tragen vielmehr wesentlich organische, den Geruchssinn beeinflussende Stoffe bei, die aber im allgemeinen durch die Luftuntersuchung nicht erfaßt werden.

Zur Durchführung der uns aufgetragenen Prüfung einer in Büroräumen eingerichteten Lüfterneuerungsanlage habe ich versucht, diese störenden Stoffe organischer Natur ihrer Menge nach zu bestimmen, um so neben dem Kohlensäuregehalt ein objektives Maß für die Beschaffenheit der Luft der Räume zu gewinnen. Ich habe mich dazu der reduzierenden Wirkung dieser Stoffe auf Chromsäure-Schwefelsäure bedient und zu ihrer Absorption die von E. M. P. Widmark²⁾ für die Alkoholbestimmung im Blut angegebene Lösung verwendet. Der jodometrisch ermittelte Chromsäureverbrauch, ausgedrückt in Kubikzentimetern 0,1 n-Thiosulfatlösung für 1 *ccm* Luft, ergab ein Maß für die reduzierenden Stoffe. Man kann ihn als „Reduktionswert“ der Luft bezeichnen, etwa wie die durch Ozongehalt hervorgerufene Oxydationswirkung als „Oxydationswert“ der Luft bezeichnet worden ist³⁾.

Die Reduktionslösung wurde erhalten durch Auflösen von 0,25 g Kaliumbichromat in 1 *ccm* Wasser und Auffüllen der Lösung mit konz. Schwefelsäure auf 100 *ccm*. Von dieser Lösung wurden meist 3 *ccm*, gelegentlich auch 2 *ccm* für eine Bestimmung verwendet. Die erforderliche Luftmenge — bei sehr reiner Luft 50 l, meist aber 20–30 l, und bei sehr verunreinigter Luft 1 l — wurde mit einer Geschwindigkeit von 1–1,5 l

¹⁾ F. Flury-F. Zernik, Schädliche Gase, Dämpfe, Nebel, Rauch- und Staubarten, S. 474 (1931). — ²⁾ Die theoretischen Grundlagen und die praktische Verwendbarkeit der gerichtlich-medizinischen Alkoholbestimmung (1932). — ³⁾ H. Cauer, diese Ztschrift. **103**, 321 (1935).

in einer Minute durch die Reaktionsflüssigkeit hindurch gesaugt und letztere dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 100° erwärmt, um auch schwerer oxydierbare Stoffe (Staubteilchen) zur Reaktion zu bringen. Die wieder abgekühlte Lösung wurde unter Ausspülen des Absorptionsrohres mit Wasser auf etwa 40 *ccm* verdünnt und nach Zusatz von 1 *ccm* einer 5%igen Jodkaliumlösung und einer Wartezeit von 1 Min. mit 0,01 n-Thiosulfatlösung titriert (Indikator 1 *ccm* 1%ige Stärkelösung). Der Chromsäureverbrauch, bzw. Reduktionswert der Luft, kann auch ohne Titration annähernd ermittelt werden, wenn man die grünliche Verfärbung der Chromsäure-Schwefelsäure-Lösung colorimetrisch auswertet¹⁾. Auch kann das Erwärmen bei passend abgeänderter Apparatur schon während des Luft-einleitens erfolgen. Durch Wägung des die Reaktionslösung enthaltenden Apparates vor und nach dem Versuch wurde, wenigstens annähernd, eine Angabe über die Feuchtigkeit der untersuchten Luft erhalten.

Zur Aufnahme der Chromsäure-Schwefelsäure benutzte ich anfänglich zwei kleine, hintereinander geschaltete und mit Schläffen verbundene Gaswaschflaschen von etwa 10–15 *ccm* Gesamtinhalt und einem Gewicht von 20–25 *g*, die mit je 2 *ccm* der Reaktionslösung beschickt worden waren. Da aber Versuche ergaben, daß kleine Waschrohre²⁾ mit passend gestalteten Vorsatzgefäßen eine bessere Absorption der reduzierenden Stoffe zeigten als die Waschflaschen, so habe ich weiterhin meist 17 *cm* lange Waschrohre mit lose aufgeschobenem, birnenförmig erweitertem Vorsatzgefäß verwendet. Die Apparatur, deren Rohr mit einer Sinterplatte 1–2 ausgerüstet war, wog im ganzen 50–55 *g* und wurde durch ein kleines Stativ gehalten oder in ein größeres Becherglas gestellt. Neben dem birnenförmigen Vorsatzgefäß kam noch für besondere Zwecke (Erhitzen der in ein weites Glasrohr geschobenen Apparatur im Wasserbad während des Lufteinleitens) ein kleines, reagensglasähnliches Vorsatzgefäß zur Verwendung, das mit dem Waschrohr durch einen Gummistopfen verbunden wurde und nur 2 *ccm* Reaktionslösung als Füllung erhielt. Nach Beendigung der Titration erfolgte bei allen Gefäßen, in die Stärkelösung hineingebracht worden war, vor ihrer Wiederverwendung eine Reinigung mit Chromsäure-Schwefelsäure. Bei Luftuntersuchungen außerhalb des Laboratoriums wurde der fertig beschickte Apparat in einer zylindrischen Blechbüchse (Pipettenbüchse) verpackt mitgeführt. Falls bei derartigen Versuchen eine Wasserstrahlpumpe oder eine elektrisch getriebene Pumpe nicht verwendbar war, wurde eine Mikropumpe mit Handbetrieb (Pfeiffer, Wetzlar) zur Luftförderung benutzt.

Der Reduktionswert der Luft wurde im Laboratorium, in Büros, in anderen Räumen und im Freien ermittelt und auch in Atemluft und

¹⁾ Vgl. P. Liebesny, Klin. Wochenschrift 7, 1959 (1928). — ²⁾ H. Cauer, diese Ztschrft. 103, 166 (1935).

Tabelle I.
Reduktionswert der Luft in verschiedenen Räumen.

Nr.	Entnahme		Beschaffenheit der Luft	Reduktionswert <i>ccm</i> 0,1 n-Thiosulfatlösung auf 1 <i>cbm</i>
	Ort	Datum		
a) im Laboratorium.				
1	Labor. 65	23. 9. 37	nicht verbraucht, kein auffallender Geruch	6,8
2	„ 67	8. 10. 37	Ölgeruch, von erwärmtem Ölbad herrührend	46,5
3	„ 67	9. 10. 37	sichtbarer Öldunst, Ölbad auf 200° erwärmt	157,6
4	„ 67	9. 10. 37	sichtbarer Öldunst, Ölbad über 200° erwärmt	171,3
5	„ 65	22. 10. 37	nicht verbraucht	5,5
6	„ 65	27. 1. 38	normal	6,6
7	„ 65	28. 1. 38	Spuren von Lösungsmitteldämpfen	13,2
8	„ 65	28. 2. 38	Ätherdämpfe im Raum, kaum merklich	21,1
9	„ 65	4. 3. 38	Benzindämpfe im Raum, nur wenig riechbar	15,9
10	„ 65	18. 3. 38	Öldunst einer Pumpe	31,3
11	„ 65	28. 4. 38	normal	5,7
12	„ 65	11. 5. 38	Spuren von Schwelstoffen	25,2
13	„ 65	17. 5. 38	normal	7,3
14	„ 65	19. 5. 38	normal	4,5
15	„ 65	20. 5. 38	normal	4,4
16	„ 65	23. 5. 38	normal	4,5
17	„ 68	6. 4. 38	stechender Geruch von einem gasgeheizten Brutschrank	28,3*)
18	„ 68	8. 4. 38	wie bei 17 ($\text{CO}_2 = 2^0_{/100}$)	17,2
19	„ 65	22. 6. 38	normal	3,5
20	„ 65	22. 6. 38	nach Verrauchen von Zigaretten (auf 20 <i>cbm</i> 1 Zigarette in $\frac{1}{4}$ Stde.)	11,6
b) in Büros und ähnlichen Räumen.				
1	Zimmer 160	4. 4. 38 nachm.	stark verbraucht, aber kein Tabakrauch	24,0
2	Zimmer 1	5. 4. 38 vorm.	schwach dumpfig, nicht verbraucht	10,8
3	Vortragssaal	12. 4. 38	nicht verbraucht, kein Tabakrauch	3,9
4	Zimmer 160	22. 4. 38 vorm.	nicht verbraucht, kein Tabakrauch	8,3
5	Zimmer 160	22. 4. 38 nachm.	nicht verbraucht, kein Tabakrauch	10,0

*) In der Verbrennungsluft konnten Spuren von SO_2 , SO_3 und Formaldehyd nachgewiesen werden.

Fortsetzung von Tabelle I.

Nr.	Entnahme		Beschaffenheit der Luft	Reduktionswert ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung auf 1 cbm
	Ort	Datum		
6	Kanzlei	2. 5. 38 vorm.	wenig verbraucht, kein Tabakrauch .	10,4
7	Kanzlei	2. 5. 38 nachm.	wenig verbraucht, kein Tabakrauch .	11,7
8	Schul- klasse 1a Helm- holtz- schule	4. 5. 38 vorm. am Schluß einer Schul- stunde vor dem Lüften	ziemlich verbraucht ($\text{CO}_2 = 2^0/_{00}$) . .	12,4
9	Schul- klasse 1a Helm- holtz- schule	4. 5. 38 nach 5 Min. Lüftung	frisch	7,9*)
10	Bücherei	7.5.38 8 ⁰⁰	nicht verbraucht	9,7
11	Bücherei	„ 11 ³⁰	„ „	8,3
c) im Tierstall und Autoschuppen.				
1	Tierstall im Keller	9. 2. 38	ziemlich gut, schwach ammoniakalischer Geruch	13,0
2	Auto- schuppen Weißen- see	29. 3. 38	starker Öldunst, kurz nach Abstellen eines Dieselmotors	30,8
3	Auto- schuppen Weißen- see	29. 3. 38	schwacher Öldunst, 1,5 Stde. nach Abstellen eines Dieselmotors . .	10,8

*) Vgl. Versuch 16 der Tabelle II.

in Luft bestimmt, die mit kleinen Mengen von Verunreinigungen beladen worden war. Die gefundenen Werte sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Der Reduktionswert der Luft geschlossener Räume (Laboratorium, Büro, Schulklasse) war niedrig, solange sich nicht Lösungsmitteldämpfe

Tabelle II.

Reduktionswert der Außenluft*) und der gleichzeitig bestimmte
Reduktionswert in Zimmerluft.

Nr.	Datum	Witterung	Reduktionswert der Außenluft		Luft im Zimmer	Reduktionswert der Zimmerluft	
			1. Be- stimmung	2. Be- stimmung	Beschaffenheit	1. Be- stimmung	2. Be- stimmung
1	10. 2. 38	Regen	5,5	—	—	—	—
2	25. 2. 38	trübe, windig, ziemlich trocken	1,6	—	—	—	—
3	28. 2. 38	windig, trocken	0,7	—	—	—	—
4	9. 3. 38	bedeckt, trocken, sehr windig	1,3	—	—	—	—
5	10. 3. 38	sehr windig, regnerisch	0,3	—	—	—	—
6	14. 3. 38	sonnig, windig, trocken	3,7	—	Labor. 65, normal	4,3	—
7	26. 3. 38	bedeckt, windig, Regen	0,5	—	Vortragssaal normal	2,1	—
8	29. 3. 38	bedeckt, windig, kurz vor Regen	7,4	—	—	—	—
9	4. 4. 38	Schnee- gestöber, sehr windig	7,4	—	Labor. 65, anscheinend normal	14,9	—
10	5. 4. 38	windig, regnerisch	4,7	—	Zimmer 1, schwach dumpfig	10,8	—
11	8. 4. 38	halb bedeckt, windig, trocken	8,7	—	Labor. 65, normal	1,6	—
12	12. 4. 38	sonnig, trocken, mäßig windig	5,7	—	Vortragssaal normal	3,9	—

*) Mit Ausnahme des in Weißensee ausgeführten Versuchs 8 sind alle Außenluftproben vor dem geschlossenen Fenster des Laboratoriums 65 des Hygienischen Instituts entnommen worden.

Fortsetzung von Tabelle II.

Nr.	Datum	Witterung	Reduktionswert der Außenluft		Luft im Zimmer	Reduktionswert der Zimmerluft	
			1. Be- stimmung	2. Be- stimmung	Beschaffenheit	1. Be- stimmung	2. Be- stimmung
13	28. 4. 38	mäßig windig, Regen	5,8	6,1	Labor. 65, normal	5,7	—
14	2. 5. 38	halb bedeckt, windig, wenig Regen	3,9	—	Kanzlei, wenig verbraucht	10,4	11,7
15	3. 5. 38	sonnig, trocken, windig	3,7	4,0	—	—	—
16	4. 5. 38	sonnig, trocken, windig	4,7	5,5	—	—	—
17	7. 5. 38	bedeckt, trocken, mäßig windig	4,3	—	Bücherei, nicht verbraucht	9,7	8,3
18	9. 5. 38	sonnig, trocken, mäßig windig	4,3	5,3	—	—	—
19	16. 5. 38	sonnig, trocken, windig	8,9	7,3	—	—	—
20	18. 5. 38	regnerisch, windig	5,7	6,7	—	—	—
21	21. 5. 38	regnerisch, windig	6,7	—	—	—	—
22	22. 6. 38	sonnig, aber dunstig, kaum windig, trocken	5,3	—	Labor. 65, normal	3,5	—

oder Zigarettenrauch in der Luft befanden. Auch stark „verbrauchte“ Luft zeigte bei Abwesenheit von Zigarettenrauch einen nur mäßig erhöhten Reduktionswert. Letztere Beobachtung stimmt mit der Feststellung überein, daß die Ausatemluft im Durchschnitt der sieben mitgeteilten Versuche nur eine geringe Reduktionsfähigkeit aufwies (0,9 ccm auf 1 cbm). Wie das Ergebnis der Versuche Nr. 3 und 6 (Tab. III)

zeigt, kann beim Atmungsvorgang sogar ein Teil der reduzierenden Stoffe in der Lunge zurückgehalten werden.

Tabelle III.

Reduktionswert der Ausatemungsluft (Luft durch Absorptionsgefäß und dahinter geschalteten Zähler geblasen).

Nr.	Datum	Reduktionswert der ausgeblasenen Luft	Reduktionswert der eingeatmeten Raumluft	Unterschied von Reduktionswert der Ausatemungsluft gegen Reduktionswert der Raumluft
1	18. 10. 37	9,9	9,6	+ 0,3
2	20. 10. 37	4,0	1,7	+ 2,3
3	22. 10. 37	5,3	5,5	- 0,2
4	18. 3. 38	8,7	3,5	+ 5,2
5	19. 3. 38	7,5	7,3	+ 0,2
6	22. 3. 38	10,5	15,9	- 5,7
7	28. 4. 38	9,6	5,7	+ 4,3

Tabelle IV.

Reduktionswert von mit Zusätzen beladener Luft.

Nr.	Datum	Luft, angesaugt aus einer 5 l-Flasche, die beschickt war mit folgendem Zusatz:	Reduktionswert
1	21. 4. 38	10 ccm einer wäßrigen NH_3 -Lösung (2%)	26,8
2	14. 3. 38	„ „ „ verdünnten H_2S -Lösung .	99,0
3	29. 4. 38	„ „ „ weniger verdünnten H_2S -Lösung	790,0
4	23. 3. 38	„ „ „ Ätherlösung (gesättigt) ..	885,0
5	24. 3. 38	„ „ „ Alkohollösung (10%ig) ..	1070,0
6	4. 4. 38	„ „ „ Essigsäurelösung (10%ig)	24,9
7	25. 3. 38	„ „ „ Benzinlösung (gesättigt) .	64,2
8	8. 4. 38	„ „ „ Benzollösung „ .	1706,0
9	30. 3. 38	„ „ „ Chloroformlösung „ .	93,2
10	17. 3. 38	Zigarettenrauch (mit Luft verdünnt)	3632,0
11	17. 3. 38	Zigarettenrauch (mit Luft verdünnt) in gleicher Konzentration wie bei 10, jedoch mit Watte filtriert	1757,0

Eine erhebliche Steigerung des Reduktionswertes der Luft bewohnter Räume trat erst ein durch Hineingelangen von Tabakrauch, Lösungsmitteldämpfen und auch von Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Bei Vorhandensein der Dämpfe von Äther und Alkohol in der Raumluft war schon eine Zunahme des Reduktionswertes festzustellen, wenn auch die Luft noch keinen auffallenden Geruch besaß. Diese Beob-

achtung kann für Fabrikbetriebe wichtig sein, in denen z. B. die Menge der Lösungsmitteldämpfe in der Luft der Betriebsräume einer ständigen Überwachung unterstellt werden soll.

Auch der Außenluft kam ein Reduktionswert zu, der bei 21 Versuchen Schwankungen zwischen 0,5 und 9,0 zeigte. Als Durchschnittswert ergaben sich 4,5 *ccm* auf 1 *cbm*. Anhaltspunkte über einen Zusammenhang zwischen Reduktionswert und Witterungscharakter haben sich bei den wenigen und durch örtliche Verhältnisse (Straßenverkehr, Bauplätze) beeinflussten Versuchen nicht ergeben; doch sollen diese Versuche an geeigneteren Stellen fortgesetzt werden. Ein gewisser Hinweis auf das Bestehen eines Zusammenhanges zwischen dem Reduktionswert der Luft (Gehalt an organischen Stoffen) und den Niederschlägen scheint in dem Unterschied zu liegen, der zwischen dem hohen Reduktionswert des Versuchs 8 von Tab. II, S. 5 (kurz vor dem Regen) und den niedrigen Reduktionswerten der Versuche 5 und 7 derselben Tabelle (während eines schon länger andauernden Regens) besteht.

Der Reduktionswert der Außenluft schwankte innerhalb eines Tages, doch wurde nicht festgestellt, ob eine Abhängigkeit von der Tageszeit bestand. Schwankungen traten ebenso von einem Tag zum andern auf. Gleichzeitig mit den Proben der Außenluft untersuchte Proben der Zimmerluft ergaben meist für die Luft des geschlossenen Raumes einen höheren Wert, doch wurde auch umgekehrt im Freien ein höherer Reduktionswert gefunden als in der Luft des Zimmers. Bei der Beurteilung des in der Luft eines Zimmers gefundenen Reduktionswertes wird man also auch den Reduktionswert der Außenluft berücksichtigen müssen.

Der Reduktionswert der Luft gibt ein Maß für die Luftbeschaffenheit ab, besonders dann, wenn Tabakrauch, Dämpfe von Lösungsmitteln und ähnliche Stoffe in den Luftraum gelangt sind, Stoffe, die bei der Beurteilung der Luftbeschaffenheit nach dem Kohlensäuregehalt unberücksichtigt bleiben.

Die Fällung des Cadmiums als Sulfid und seine Trennung von Zink.

Von

C. Zöllner.

Mitteilung aus dem Analytischen Kontroll-Laboratorium der Schering A.-G.,
Werk Berlin, Müllerstraße.

[Eingegangen am 25. Juni 1938.]

Anlässlich einer Untersuchung von technischem Zinkmetall hatte ich mich mit der Frage der Trennung von Zink und Cadmium zu befassen. Für diesen Zweck ist im Laufe der Jahre eine Reihe verschiedener Methoden ausgearbeitet und empfohlen worden, abgesehen von dem

alten Verfahren der Fällung mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, das unter ganz bestimmten Bedingungen vorgenommen werden muß.

Nach einer neueren Arbeit von Richard Berg und O. Wurm¹⁾ kann man Cadmium neben Zink als cadmiumjodwasserstoffsäures Naphthochinolin fällen.

Jüngsten Datums ist die Methode von C. Mahr und Hertha Ohle²⁾, die das Cadmium durch Reineckesalz³⁾ bei Gegenwart von Thioharnstoff als Komplexverbindung selektiv neben Zink fällen. Hierbei erhält man an sich sehr gute Resultate. Jedoch erfordern beide Methoden einen Zusatz von Fremdkörpern, im letzteren Falle sogar anorganischer Natur. Dies kann sich bei vielen Analysen mit Rücksicht auf die Bestimmung noch weiterer Elemente störend auswirken. Trotzdem ist die Methode von C. Mahr und Hertha Ohle ein erneuter Fortschritt auf diesem schwierigen Trennungsgebiet und dürfte von großem Wert sein für Kontrollbestimmungen, wenn man auf die Weiterbearbeitung der Filtrate verzichtet, und in solchen Fällen, in denen es sich überhaupt nur um die Trennung von Cadmium und Zink handelt.

Auch die elektrolytische Methode, die nicht so allgemein zugänglich ist und mancherlei Schwierigkeiten birgt, wird vielfach empfohlen⁴⁾.

In der Praxis ist fast immer wieder auf die Fällung mit Schwefelwasserstoff zurückgegriffen worden, offenbar weil die anderen Methoden schwerer zugänglich oder schwieriger zu handhaben sind. Besonders günstig ist hier, daß man keine wesentlichen fixen anorganischen Bestandteile oder organische Substanz in die Lösung bringt. Auch dieses Verfahren hatte von jeher seine Schwierigkeiten. Die Trennung des Cadmiums von Zink mit Schwefelwasserstoff wird sowohl in salzsaurer als auch in schwefelsaurer Lösung ausgeführt und ist an eine maximale Säurekonzentration gebunden, bei der jedoch immer noch Zink „mitgerissen“ wird, so daß die Fällung des Cadmiums zweimal ausgeführt werden muß, um eine quantitative Trennung zu erreichen. Vielfach ist die Fällung in schwefelsaurer Lösung, wie noch gezeigt werden wird, bevorzugt worden.

Beim Studium der älteren Literatur ist mir nun aufgefallen, daß bei der Festsetzung der maximalen Schwefelsäurekonzentration für die noch mögliche quantitative Fällung des Cadmiums offenbar ein Fehler unterlaufen ist.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 1664 (1927); vgl. diese Ztschrft. **98**, 287 (1934). — ²⁾ Diese Ztschrft. **109**, 1 (1937). — ³⁾ Das sogenannte Reineckesalz, eine komplexe Chromverbindung, ist als Fällungsmittel für Kupfer und Quecksilber „nach Mahr“ bei der Firma Schering A.-G., Abt. Laborpräparate „Kahlbaum“, käuflich zu haben. — ⁴⁾ W. D. Treadwell, Elektroanalytische Methoden, S. 188 (1915). — Berl.-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. II, 2, S. 923 (1932). — Erna Brennecke, diese Ztschrft. **75**, 321 (1928).

In dem bekannten Lehrbuch der Analytischen Chemie von F. P. Treadwell¹⁾ sind in einer Fußnote die maximalen Säurekonzentrationen für die quantitative Ausfällung des Cadmiums mit Schwefelwasserstoff angegeben, nämlich in der Kälte in 100 *ccm* Flüssigkeit: 7,6 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) oder 8,6 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84). Hierbei ist Bezug genommen auf eine alte Feststellung von O. Follenius²⁾.

In einer Arbeit von W. D. Treadwell und K. S. Guiterman³⁾: „Über die Trennung des Cadmiums von Zink“ heißt es: „Follenius fand, daß die Fällung in der Kälte eben noch quantitativ ist, wenn 100 *ccm* Lösung 14 *ccm* Salzsäure (D 1,11) oder 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,19) enthalten“.

Die oben angegebenen Zahlen aus dem Lehrbuch von Treadwell sollen zweifellos die umgerechneten Werte für die entsprechenden Mengen konz. Säuren in 100 *ccm* Flüssigkeit bei Fällung in der Kälte sein, d. h. 7,6 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) bzw. 8,6 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84). Die Angaben für Salzsäure sind richtig, d. h. 14 *ccm* Salzsäure (D 1,11) entsprechen 7,6 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19). Jedoch entspricht die Schwefelsäurezahl nicht der Angabe von Follenius. Sie ist gerade rund doppelt so hoch wie Treadwell angibt, nämlich 17,6 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* Flüssigkeit, d. h. bei diesem Säuregrad fällt das Cadmium nach Follenius gerade noch quantitativ aus.

Nach den gebräuchlichen Tabellen⁴⁾ enthalten nämlich 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,19) 31 g H_2SO_4 , 1 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) 1,76 g H_2SO_4 , bzw. 1 g H_2SO_4 ist in 0,568 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) enthalten. Mithin entsprechen 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,19) 17,6 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84).

Die Menge der Schwefelsäure, die Treadwell angibt, ist offenbar durch einen Rechenfehler oder eine irrümliche Umrechnung der Angaben von Follenius entstanden. Es handelt sich nach Follenius (a. a. O.) nicht um $100 + 100 = 200$ *ccm*, sondern um 100 *ccm* in 100 *ccm*, d. h. das effektive Flüssigkeitsvolumen ist 100 *ccm*. Dies geht auch aus der alten tabellarischen Angabe von Follenius⁵⁾ hervor. Hier sind bei „kalter Fällung“ im Höchstfall 0,3 g Cadmiumoxyd in 100 *ccm* Schwefelsäure (D 1,19) gelöst, bzw. in 100 *ccm* Flüssigkeit sind 17,6 *ccm* konz. Schwefelsäure (D 1,84) enthalten!

Nun hat aber gerade die schwefelsaure Lösung für die Fällung des Cadmiums und seine Trennung von Zink besondere Bedeutung, einmal, weil das Cadmiumsulfid darin in dichter, gut filtrierbarer Form fällt, die äußerlich von orangeroter Farbe ist, dann aber auch für seine Trennung

¹⁾ 11. Aufl., II, S. 158 (1927). — ²⁾ Diese Ztschrft. **13**, 428 u. ff. (1874). — ³⁾ Diese Ztschrft. **52**, 459 (1913). — ⁴⁾ Z. B. Chemiker-Kalender **54**, I, 47 ff. (1933). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. **13**, 432 (1874).

von Zink, wie Treadwell und Guiterman (a. a. O.) nachgewiesen haben. Dazu kommt, daß die bisher angegebene Säurekonzentration von 7—8 *ccm* konz. Schwefelsäure je 100 *ccm* Volumen in die Literatur übergegangen ist, insbesondere überall da, wo es sich um die Trennung von Cadmium und Zink bei der Untersuchung von Metallen, Legierungen usw. handelt¹⁾. Noch im Jahre 1924 veröffentlichten W. Meigen und O. Scharschmidt²⁾ eine Arbeit über cadmiumhaltige Zinkerze, in der sie ebenfalls ausdrücklich die Maximalkonzentration von 8 *ccm* konz. Schwefelsäure auf 100 *ccm* Lösung angeben und — da hierbei auch etwas Zink „mitgerissen“ wird — die doppelte Fällung des Cadmiums zur quantitativen Trennung von Zink für unerlässlich halten. Meigen und Scharschmidt schreiben u. a.: „Ist die Säuremenge zu groß, so bleibt Cadmium in Lösung, ist sie zu gering, so fällt Zink mit aus“. Ebenso sagt A. Classen³⁾: „Die speziellen Versuche zur Trennung von Kupfer-Zink und von Cadmium-Zink unter Einhalten der für das Gelöstbleiben des Zinks erforderlichen Säuremengen haben ergeben, daß unter den verschiedensten Versuchsbedingungen Zink mitgefällt wurde, und daß erst nach einer zweimaligen Fällung die Trennung als vollständig zu betrachten ist“.

Nun ist aber die doppelte Fällung des Cadmiums schon ein recht langwieriges Verfahren, da das Cadmiumsulfid in Salzsäure gelöst werden und diese Lösung vor erneuter Fällung nochmals mit Schwefelsäure eingedampft werden muß.

G. Luff⁴⁾ hat in einer ausführlichen Arbeit ebenfalls die Trennungsmöglichkeiten von Cadmium und Zink mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer und schwefelsaurer Lösung untersucht. Dabei hat er festgestellt, daß ein Zusatz von reichlichen Mengen Ammoniumsulfat die quantitative Fällung des Cadmiums als Sulfid begünstigt, besonders beim Arbeiten in salzsaurer Lösung, während die Gegenwart von Ammoniumchlorid die Fällung ganz wesentlich verhindert. Dies wird bekanntlich durch die Neigung des Cadmiums zur Bildung komplexer Ammonium-Cadmiumchloride erklärt. Auch bei Gegenwart von Natriumchlorid tritt die gleiche Komplexbildung und Verhinderung der Fällung ein, wie Treadwell und Guiterman (a. a. O.) gezeigt haben. Offenbar sind es also die Sulfat-Ionen, welche die Komplexbildung verhindern oder herabsetzen.

Nun wird es sich in der Praxis oft nur sehr schwer im Rahmen eines Analysenganges verhindern lassen, daß Ammonium- oder Alkali-Ion in einer Lösung ist, so daß man in diesem Falle in salzsaurer Lösung überhaupt nicht arbeiten kann. Ammoniumsalze kann man allenfalls noch

¹⁾ Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, 2, S. 1127 und 1726 (1932). — ²⁾ Diese Ztschrft. 64, 212 (1924). —

³⁾ Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie I, S. 346 (1901). —

⁴⁾ Diese Ztschrft. 65, 97 (1924/25).

vorher entfernen, aber Alkalisalz wohl kaum. Schaltet man aber Chlorid und Salzsäure aus, so ist die Komplexbildung für Cadmium in jedem Falle verhindert. Um sicher zu gehen, sollte man daher auf die Trennung in salzsaurer Lösung überhaupt verzichten, denn es ist immer noch relativ einfacher, Salzsäure und Chloride vorher durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu entfernen, als später wegen ihrer möglichen Anwesenheit Schwierigkeiten zu haben. Dazu kommt, daß gerade dort, wo man Cadmium und Zink zu trennen hat, bei der Untersuchung von Metallen und Legierungen usw., nach Abscheidung von Blei meist ohnehin eine rein schwefelsaure Lösung vorliegt. Weiter wird in dieser neuesten Untersuchung gezeigt, wie günstig sich gerade das Arbeiten in schwefelsaurer Lösung auswirkt.

Die Fällung des Zinks in dem cadmiumfreien Filtrat habe ich nicht, wie Luff, als Ammoniumzinkphosphat, sondern ebenfalls als Sulfid mit Schwefelwasserstoff in essigsaurer Lösung bewirkt und das Zinksulfid in bekannter Weise in Zinkoxyd übergeführt (siehe unten).

Aus alledem geht hervor, daß die Trennung von Cadmium und Zink seit Jahrzehnten gewissermaßen ein Problem oder zum mindesten eine unangenehme und schwierige Arbeit war. Durch die von mir erneut festgestellte wesentlich höhere Maximalkonzentration von 17,6 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* Flüssigkeit ergeben sich weitaus bessere Möglichkeiten zur Fällung des Cadmiums selbst, vor allem aber wird eine absolute Verschärfung der Trennung von Cadmium und Zink erzielt.

Diese Aufgabe ist nun, wie im folgenden auch experimentell bewiesen wird, mit den alten einfachen fundamentalen und jedermann zugänglichen Mitteln leicht zu lösen, und zwar unter den verschiedensten Mengenverhältnissen von Cadmium und Zink und durch einmalige Fällung des Cadmiums. Zweckmäßig wird man für die Cadmiumfällung nicht bis an die Grenze der Konzentration herangehen.

Ich wählte für alle Versuche eine solche von 15 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* Volumen. Da die Konzentration für Fällung „in der Kälte“ berechnet ist, wurde immer heiß „bis zum Erkalten“ mit Schwefelwasserstoff behandelt, um eine quantitative Fällung und einen möglichst gut filtrierbaren Niederschlag zu erhalten. Salzsäure und Chloride sind, wie oben erwähnt, bei der Fällung möglichst auszuschließen bzw. durch Eindampfen mit Schwefelsäure zu beseitigen.

Analysen.

Für einige orientierende Versuche wurden folgende reine Lösungen hergestellt:

Lösung A: Reine Cadmiumsulfatlösung. 2,0504 g reines Cadmiummetall (gekornt, reinst, Schering A.-G., Abt. Laborpräparate „Kahlbaum“) wurden in einem Erlenmeyerkolben in verdünntem Königswasser gelöst; die Lösung wurde mit 3 *ccm* konz. Schwefelsäure

eingedampft, die Hauptmenge der überschüssigen Säure abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung in einem Meßkolben auf 200 *ccm* aufgefüllt.

Lösung B: Reine Zinksulfatlösung. 2,0181 *g* reinstes Zink wurden wie unter A behandelt; die Lösung wurde ebenfalls in einem Meßkolben auf 200 *ccm* aufgefüllt.

Versuch I.

Quantitative Fällung des Cadmiums allein in stark schwefelsaurer Lösung (15 *ccm* konz. Schwefelsäure in einem Volumen von 100 *ccm*).

20 *ccm* der Lösung A (= 0,20504 *g* Cadmium) wurden im 250 *ccm*-Becherglas mit 50 *ccm* Wasser verdünnt und mit wenig Sodalösung bis zur Trübung versetzt; diese wurde wieder mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure beseitigt, die Lösung mit 15 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und das Volumen auf 100 *ccm* eingestellt. Danach wurde zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der rotgelbe bis orangerote, gut filtrierbare Niederschlag, der nicht stundenlang stehen darf, wurde möglichst bald¹⁾ auf einem Glasfiliertiegel 1 G 3 gesammelt und mit schwach schwefelsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser nachgewaschen. Danach wurde der Niederschlag zur Überführung in Cadmiumsulfat vorsichtig mit heißer 25%iger Salzsäure — unter Bedeckung des Tiegels mit einem Uhrglas — gelöst (ohne zu saugen). Mit der anzuwendenden Salzsäure kann man zweckmäßig und nach Bedarf vorher das Becherglas, in dem die Fällung stattgefunden hat, ausspülen. Manchmal haftet das Cadmiumsulfid teilweise ziemlich fest an den Wandungen. Es ist daher auch nicht nötig, diese Anteile quantitativ in den Tiegel zu bringen. Die Lösung wird durchgesaugt und der Tiegel mit heißem Wasser nachgewaschen. Danach dampft man in einer Porzellanschale mit 25 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (etwa 15%ig) ein, raucht in einem gewogenen Porzellantiegel im Luftbad ab (Doppel-Porzellantiegel mit Asbestring nach Treadwell) und glüht gelinde bis zur Konstanz.

Drei Bestimmungen ergaben:

ausgewogen Cadmiumsulfat . . .	0,3806 <i>g</i>	0,3800 <i>g</i>	0,3800 <i>g</i>
entsprechend Cadmium	0,2052 <i>g</i>	0,2049 <i>g</i>	0,2049 <i>g</i>
angewendet	0,2050 <i>g</i> .		

Versuch II.

Trennung etwa gleicher Mengen Cadmium und Zink.

Je 20 *ccm* der Lösungen A und B (0,20504 *g* Cadmium und 0,20181 *g* Zink) wurden in einem 250 *ccm*-Becherglas vereinigt, mit 20 *ccm* Wasser

¹⁾ Ist man genötigt, die Fällung über Nacht stehen zu lassen, so benutze man einen Erlenmeyerkolben, den man gut verschlossen stehen läßt, oder man behandelt am nächsten Morgen vor dem Filtrieren nochmals einige Zeit mit Schwefelwasserstoff.

verdünnt, mit Sodalösung bis zur Trübung versetzt und wie oben auf die Konzentration von 15 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* Flüssigkeit eingestellt. Die Bestimmung des Cadmiums erfolgte wie unter I. Die cadmiumfreien Filtrate wurden eingedampft; die Schwefelsäure wurde möglichst vollständig abgeraucht, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, das Zink nach H. und W. Biltz¹⁾ als Zinksulfid gefällt und als Zinkoxyd bestimmt.

Zwei Bestimmungen ergaben:

ausgewogen Cadmiumsulfat . . .	0,3810 g	0,3810 g
entsprechend Cadmium	0,2054 g	0,2054 g
angewendet	0,2050 g	
ausgewogen Zinkoxyd	0,2512 g	0,2506 g
entsprechend Zink	0,2018 g	0,2014 g
angewendet	0,2018 g	

Versuch III.

Viel Cadmium und wenig Zink.

20 *ccm* der Lösung A (0,20504 g Cadmium) und 5 *ccm* der Lösung B (0,05045 g Zink) wurden vereinigt und wie oben verarbeitet:

Drei Bestimmungen ergaben:

ausgewogen Cadmiumsulfat . . .	0,3806 g	0,3810 g	0,3808 g
entsprechend Cadmium	0,2052 g	0,2054 g	0,2051 g
angewendet	0,2050 g		
ausgewogen Zinkoxyd	0,0628 g	0,0625 g	0,0626 g
entsprechend Zink	0,0504 g	0,0502 g	0,0503 g
angewendet	0,0504 g		

Versuch IV.

Wenig Cadmium und viel Zink.

5 *ccm* der Lösung A (0,05126 g Cadmium) und 20 *ccm* der Lösung B (0,2018 g Zink) wurden vereinigt und wie oben vorbereitet.

Zwei Bestimmungen ergaben:

ausgewogen Cadmiumsulfat . . .	0,0950 g	0,0948 g ²⁾
entsprechend Cadmium	0,0512 g	0,0511 g
angewendet	0,05126 g	
ausgewogen Zinkoxyd	0,2515 g	0,2510 g
entsprechend Zink	0,2020 g	0,2017 g
angewendet	0,2018 g	

Schließlich habe ich noch durch Versuche festgestellt, daß auch Kupfer bei der gleichen Konzentration von 15 *ccm* konz. Schwefelsäure

¹⁾ Ausführung quantitativer Analysen, S. 82 (1930). — ²⁾ Bei diesem Versuch hatte das gefällte Cadmiumsulfid zwei Tage und zwei Nächte im geschlossenen Erlenmeyerkolben gestanden.

in 100 *ccm* Flüssigkeit noch quantitativ gefällt wird. Bei der häufigen Anwesenheit von Kupfer, Cadmium und Zink ergibt sich also die Möglichkeit, Kupfer und Cadmium gemeinsam als Sulfide neben Zink zu fällen und das Cadmium wiederum von Kupfer durch Behandeln der Sulfide mit 10%iger Schwefelsäure zu trennen.

Zusammenfassung.

Es konnte gezeigt werden, daß Cadmium in einer stark sauren Lösung von 15 *ccm* konz. Schwefelsäure in 100 *ccm* Flüssigkeit noch quantitativ und in besonders gut filtrierbarer Form durch Schwefelwasserstoff als Cadmiumsulfid gefällt wird, daß ferner bei der gleichen Konzentration eine quantitative Trennung von Zink unter verschiedenen Mengenverhältnissen der beiden Metalle bei einmaliger Fällung des Cadmiums durchaus möglich ist.

Die Analysen wurden von meinem geschickten Mitarbeiter Johannes Arent ausgeführt, dem ich für seine sorgfältige Bearbeitung des praktischen Teiles zu danken habe.

Über ein einfaches Titrationsverfahren zur Bestimmung von Fluor- und Kieselfluorwasserstoff-Ionen.

Von

W. Geffcken und H. Hamann.

Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Jena.

[Eingegangen am 5. Juli 1938.]

1. Einleitung.

In neuerer Zeit sind verschiedene Methoden zur Bestimmung der Fluor-Ionen vorgeschlagen worden. Bei ihrer Nachprüfung mußten wir jedoch feststellen, daß sie nur in der Hand des erfahrenen Chemikers zufriedenstellend arbeiten. Ihre Anwendung in unzureichend ausgestatteten Laboratorien, etwa von Glasätzereien, wo eine rasche Kontrolle des Fluorwasserstoffgehaltes der Ätzsäure notwendig ist, würde viel zu große Schwierigkeiten bereiten.

Wir haben deshalb, einer Anregung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft folgend, ein Verfahren ausgearbeitet, das einerseits rasch und genau arbeitet, andererseits nur leicht zugängliche Reagenzien benötigt und dabei Fluor- und Silicofluorid-Ion getrennt und unabhängig von der Alkalität bzw. Acidität der Lösung zu bestimmen gestattet. Bedingung ist, daß die Lösung keine hydrolysierbaren Fremd-Ionen enthält. Schwer lösliche Fluoride sind in bekannter Weise vorher aufzuschließen. Der Einfluß eines Gehaltes an Borsäure wurde nicht untersucht.

2. Theoretische Grundlagen des Verfahrens.

Das Verfahren beruht auf der konsequenten Verwertung der Reaktion



Der Übergang von der linken zur rechten Seite entspricht ersichtlich einer Zunahme der Alkalität. Gelingt es, die Reaktion praktisch vollständig von links nach rechts laufen zu lassen, so ist die Zahl der gebildeten OH' -Ionen ein Maß für den ursprünglichen Gehalt an Fluorid. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß zu diesem Zweck die Konzentration der Stoffe der rechten Seite möglichst klein gehalten werden. Man muß also einerseits für den Verbrauch der gebildeten OH' -Ionen durch Zugabe einer starken Säure sorgen, andererseits die Konzentration an Silicofluorid-Ion dadurch verringern, daß man durch Zugabe von Kalium-Ionen das schwerlösliche Kaliumsilicofluorid ausfällt und dessen Löslichkeit überdies durch Zusatz von Alkohol und von überschüssigen Kalium-Ionen möglichst weitgehend herunterdrückt.

Läßt man im Gegensatz dazu die Reaktion von rechts nach links laufen, so ergibt sich ein Verbrauch an OH -Ionen, der bei praktisch vollständigem Verlauf jetzt ein Maß für die anfängliche Konzentration an Silicofluorid-Ion bedeutet. Den Verlauf von rechts nach links kann man erzwingen, indem man die Hydroxyl-Ionen-Konzentration verhältnismäßig hoch wählt. Da der Reaktionsverlauf nach Gleichung I¹⁾ (im Gegensatz zu reinen Ionenreaktionen) merkliche Zeit beansprucht, so wendet man zweckmäßig höhere Temperaturen an, die gleichzeitig erhöhend auf die Menge der OH -Ionen wirken²⁾. Statt der Erhöhung der Konzentration der rechten Seite der Gleichung kann die Verminderung der Konzentration der linken Seite der Gleichung dienen, die z. B. durch Zusatz von Fluor-Ionen verbrauchenden Ionen z. B. Ca'' sich erzielen läßt. Die geschilderten Maßnahmen zur Begünstigung des Verlaufes von rechts nach links sind bereits wohlbekannt.

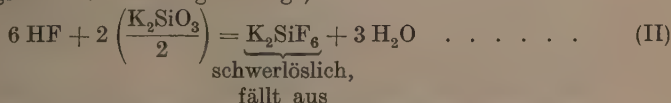
Der entgegengesetzte Verlauf ist dagegen praktisch noch nicht verwertet worden. Unsere anfänglichen Versuche, den Umsatz mit fein gepulvertem Quarz zu erzielen, verliefen wenig befriedigend, da die Umsatzgeschwindigkeit mit Fluorwasserstoffsäure zu gering ist³⁾. Wir wählten daher den Ausweg, die Kieselsäure dadurch in möglichst reaktionsfähiger Form zu erhalten, daß wir sie erst während der Titration aus einer Silicatlösung entstehen ließen.

¹⁾ Gleichung I ist natürlich nur als Bruttogleichung aufzufassen und sagt nichts über den eigentlichen Reaktionsmechanismus aus. — ²⁾ Überdies wird wahrscheinlich das Erhitzen durch Überführen des entstehenden Siliciumdioxys in eine weniger reaktionsfähige Form den gewünschten Reaktionsverlauf begünstigen, indem es die Rückreaktion verlangsamt. —

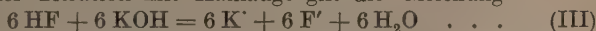
³⁾ Nach einer privaten Mitteilung von Herrn Dr. habil. A. Dietzel ist auch gefällte Kieselsäure noch zu träge.

Praktisch führt man dies am besten so aus, daß man die genügend saure Versuchslösung mit Kaliumsilicat titriert. Entsprechend den obigen Überlegungen arbeitet man mit Alkoholzusatz in der Kälte und verwendet einen Indikator, der im sauren Gebiet umschlägt, z. B. Bromkresolpurpur.

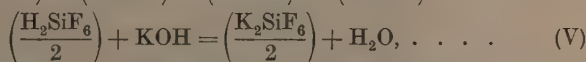
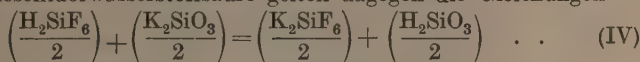
Es gilt also die Bruttogleichung¹⁾



Bei einer Titration mit Kalilauge gilt die Gleichung

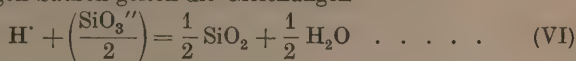


Für Kieselfluorwasserstoffsäure gelten dagegen die Gleichungen



solange man ebenfalls unter Alkoholzusatz mit Bromkresolpurpur als Indikator arbeitet, also eine Hydrolyse der Kieselfluorwasserstoffsäure verhindert (vgl. Teil 1 der Tabelle I, S. 20).

Für alle übrigen Säuren gelten die Gleichungen



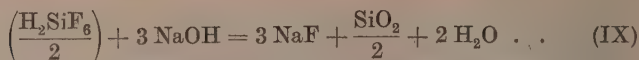
Titriert man also je eine Probe der Lösung mit Silicat bzw. Lauge, so bewirkt nach den Gleichungen II—VII nur ein Gehalt an Fluor-Ion eine von Null verschiedene Differenz der verbrauchten Äquivalente an Silicat bzw. Lauge.

Da ein Äquivalent Fluor nach Gleichung II $\frac{1}{3}$ Äquivalent Silicat oder nach Gleichung III 1 Äquivalent Lauge verbraucht, so ist der Unterschied $\frac{2}{3}$ Äquivalent. Liefert also die Silicattitration einen Verbrauch von k , die Laugentitration einen solchen von l Äquivalenten, so ist der Äquivalentgehalt x an Fluor-Ion gegeben durch die Gleichung

$$x = \frac{3}{2} (l - k) \quad \dots \quad \text{(VIII)}$$

unabhängig von der sonstigen Zusammensetzung der Lösung. Wir können nun noch einmal mit Natronlauge in der Hitze ohne Alkoholzusatz titrieren und einen Indikator verwenden, der im alkalischen Gebiet umschlägt, z. B. Phenolphthalein oder Naphtholphthalein. Dann gilt statt der Gleichung VIII die folgende Gleichung

¹⁾ Wir wollen der Einfachheit halber in Zukunft stets in Äquivalenten rechnen. Als Symbol diene die Schreibweise $\frac{\text{K}_2\text{SiO}_3}{2}$.



Bezeichnet man den Laugenverbrauch bei der letzten Titration mit m , so gilt für den Äquivalentgehalt y an Silicofluorid-Ion

$$y = \frac{1}{2}(m - 1) \dots \dots \dots \quad (\text{X})$$

Damit ist die gestellte Aufgabe gelöst¹⁾.

3. Die praktische Ausführung der Bestimmung.

Man verwendet zweckmäßig ziemlich konz. Lösungen, da hier die Umschläge sehr scharf sind. Wir benutzten durchweg n -Lösungen.

Die Kalilauge muß durch Auflösen von praktisch kieselsäure-freiem Kaliumhydroxyd hergestellt und in gut paraffinierten Flaschen aufbewahrt werden. Andernfalls wirkt sie als Gemisch von Silicat und Hydroxyd und man erhält einen zu geringen Verbrauch (entsprechend zu hohen Werten an Fluor-Ionen).

Das Kaliumsilicat kann ein beliebiges, einigermaßen sauberes Präparat sein. Ein Überschuß an Siliciumdioxyd gegenüber dem stöchiometrischen Wert ist unschädlich, ein Untergehalt läßt sich leicht feststellen²⁾.

Der Gehalt der Kalilauge und der Kaliumsilicat-Lösung wird durch Einstellen der Lösungen gegen Salz- oder Schwefelsäure unter den späteren Versuchsbedingungen — Alkoholzusatz, Bromkresolpurpur als Indikator — ermittelt.

Bei der Titration verfahren wir folgendermaßen: Es wurden jeweils 10 *ccm* einer n -Fluorid-Lösung mit einer gut paraffinierten Pipette³⁾ in das zur Titration dienende paraffinierte Becherglas eingefüllt. Zu der Probe, die mit Silicat titriert werden sollte, wurde eine bekannte Menge von a *ccm* Salzsäure zugegeben. $a \cdot f_{\text{HCl}}$ (f_{HCl} = Titer der Salzsäure) muß größer sein als der Fluorgehalt der Lösung, damit bei der Titration nicht nur Kaliumsilicofluorid, sondern auch etwas Kaliumchlorid gebildet wird, das in der alkoholischen Flüssigkeit noch löslich ist, also die Kalium-Ionen-Konzentration erhöht und damit nach dem Massenwirkungsgesetz das Ausfällen des Kaliumsilicofluorids vervollständigt. Wir wählten einen Überschuß von etwa 5 *ccm*⁴⁾ bei 50 *ccm* Flüssigkeitsvolumen. Untersucht man Flußsäure selbst⁵⁾, so genügt ein Zusatz von 2 *ccm*.

¹⁾ Man kann auch in einer einzigen Titration unter Verwendung eines Mischindikators oder potentiometrisch die einzelnen Stufen der Reaktion mit Kalilauge trennen. Die potentiometrische Methode wurde von uns zur Festlegung der geeigneten Indikatoren verwendet. — ²⁾ Vgl. S. 20, Anm. 1. — ³⁾ Das Volumen der Pipette muß natürlich nach dem Paraffinieren neu bestimmt werden. — ⁴⁾ Da man den Gehalt an Fluor-Ion ja nur schätzungsweise kennt, ist es besser, auf jeden Fall eine genügende Menge Salzsäure zuzusetzen. — ⁵⁾ Die Herstellung der verhältnismäßig harmlos pipettierbaren Normallösung aus rauchender Flußsäure geschieht am besten durch Einwage der Flußsäure in ein mit einer bekannten Wassermenge gefülltes, gut paraffiniertes verschließbares Becherglas.

Man setzt nun jeder Probe 20 *ccm* Alkohol und einen Tropfen Bromkresolpurpur-Lösung zu. Bei den folgenden Titrationen mit Kalilauge¹⁾ bzw. Kaliumsilicat ist der Umschlag von Rot in Grün sehr scharf und mit einer Mikrobürette auf wenigstens 0,01 *ccm* feststellbar²⁾. Die Titration mit Silicat darf nicht allzu rasch erfolgen, da die Bildung des Silicofluorides eine gewisse Zeit benötigt.

Bezeichnet man den Verbrauch in Kubikzentimetern an Kalilauge mit *b*, den an Kaliumsilicat-Lösung mit *d* und die entsprechenden Titer mit f_{KOH} bzw. $f_{\frac{\text{K}_2\text{SiO}_3}{2}}$, so gelten offenbar (vgl. S. 17) die Gleichungen

$$\frac{d}{1000} \cdot f_{\frac{\text{K}_2\text{SiO}_3}{2}} - \frac{a}{1000} \cdot f_{\text{HCl}} = k \quad \dots \quad (\text{XI})$$

$$\frac{b}{1000} \cdot f_{\text{KOH}} = l \quad \dots \quad (\text{XIa})$$

und für die gesuchte Fluor-Ionen-Konzentration $C_{\text{F}'}$ gelten die Gleichungen

$$\frac{10}{1000} \cdot C_{\text{F}'} = x = \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{b}{1000} \cdot f_{\text{KOH}} - \frac{d}{1000} f_{\frac{\text{K}_2\text{SiO}_3}{2}} + \frac{a}{1000} f_{\text{HCl}} \right) \quad (\text{XII})$$

$$C_{\text{F}'} = \frac{3}{2} \left(\frac{b}{10} \cdot f_{\text{KOH}} - \frac{d}{10} f_{\frac{\text{K}_2\text{SiO}_3}{2}} + \frac{a}{10} f_{\text{HCl}} \right) \quad \dots \quad (\text{XIIa})$$

Zur Bestimmung des Gehaltes an Silicofluorid-Ion kann man nun entweder eine Probe, der statt des Alkohols Wasser zugesetzt wurde, mit Phenolphthalein oder Naphtholphthalein als Indikator titrieren und nach dem ersten Umschlag zum Sieden erhitzen und bis zur dauernden Färbung weiter titrieren³⁾ oder aber man kann, einfacher und wohl ebenso genau, zu der bereits mit Kalilauge unter Alkoholzusatz titrierten Probe 100 *ccm* Wasser zusetzen und mit Naphtholphthalein als zweitem Indikator in der Siedehitze fertig titrieren⁴⁾.

War der Umschlag für Bromkresolpurpur bei *b ccm* und der für Naphtholphthalein bei *e ccm*, so ist der Gehalt $C_{\frac{\text{SiF}_4}{2}}''$ gegeben durch die Gleichung

$$C_{\frac{\text{SiF}_4}{2}}'' = \frac{1}{2} \frac{e - b}{10} \cdot f_{\text{KOH}} \quad \dots \quad (\text{XIII})$$

In Tabelle I (S. 20) sind neben einer Titration von Kieselflußsäure p. a. einige Paralleltitrationen an ziemlich reiner Flußsäure und an Ammoniumfluorid angegeben. Die Bezeichnungen der Tabelle entsprechen den bereits im Text benutzten (*a* = zugesetzte Salzsäure;

¹⁾ Man vermeide ein längeres Stehen von Kalilauge in der Bürette, da sich hierbei Siliciindioxyd löst. — ²⁾ Es durfte ohne weiteres möglich sein, das Verfahren zu einer Präzisionsmethode auszugestalten. — ³⁾ und ⁴⁾ vgl. die Fußnoten auf S. 20, Anm. ³⁾ und ⁴⁾.

b = Verbrauch an Kalilauge; d = Verbrauch an Silicat-Lösung in Kubikzentimetern; f = Titer der Lösung).

Tabelle I.

1. H_2SiF_6 .

$$f_{\text{KOH}} = 0,858; f_{\text{HCl}} = 1,000. \quad \swarrow f_{\text{K}_2\text{SiO}_3} = 0,913.$$

b ccm	$\frac{b}{10} \cdot f_{\text{KOH}}$	d ccm	$\frac{d}{10} \cdot \frac{f_{\text{K}_2\text{SiO}_3}}{2}$
10,25	0,880	9,63	0,880

2. NH_4F .

a. ccm	$\frac{a}{10} \cdot f_{\text{HCl}}$	$\frac{b}{10} \cdot f_{\text{KOH}}^1)$	d ccm	$\frac{d}{10} \cdot \frac{f_{\text{K}_2\text{SiO}_3}}{2}$	$\text{C}_{\text{F}'}$ (vgl. Gl. XIIa)
14,98	1,498	— 0,008	9,26	0,845	0,968
14,94	1,494	„	9,15	0,835	0,977
14,97	1,497	„	9,18	0,837	0,978
14,96	1,496	„	9,20	0,840	0,972
				Mittel:	0,974 $\pm 0,6\%$ ²⁾

3. HF.

a ccm	$\frac{b}{10} \cdot f_{\text{KOH}}$	$\frac{d}{10} \frac{f_{\text{K}_2\text{SiO}_3}}{2} - a \cdot f_{\text{HCl}}$	$\text{C}_{\text{F}'}$	$\frac{e}{10} f_{\text{KOH}}$	CSiF_6'' (vgl. Gl. XIII)
2	1,001	0,329	—	1,014 ³⁾	0,006 ₁
„	0,997	0,332	—	1,009 ³⁾	0,005 ₃
„	0,999	0,334	—	1,011 ³⁾	0,006 ₀
		0,330	—	1,010 ⁴⁾	0,005 ₅
Mittel: 0,999		0,331	$\frac{3}{2} \cdot 0,668$	—	0,005 ₈
$\pm 0,002$		$\pm 0,003$	$= 1,002$	—	—

Man ersieht aus dem Teil 1 der Tabelle, daß die Kieselfluorwasserstoffsäure unter den angegebenen Bedingungen völlig unzersetzt bleibt.

¹⁾ Die Lösung war ursprünglich schwach alkalisch, so daß der Verbrauch an Kaliumhydroxyd mit negativem Vorzeichen einzusetzen ist. — ²⁾ Die Titration des Ammoniums mit Formalin hatte einen Gehalt an NH_4' von 0,988 ergeben, ist also unter Berücksichtigung des in Anmerkung ¹⁾ erwähnten Basenüberschusses in bester Übereinstimmung mit dem obigen Ergebnis. — ³⁾ Gleiche Probe wie für Spalte 1. — ⁴⁾ Neue Probe.

Aus den Teilen 2 und 3 ergibt sich, daß die Genauigkeit des Verfahrens innerhalb der Ablesefehler der Bürette, also bei genügend großen Lösungsmengen, unter 1% liegt.

In dem Teil 3 könnte überraschen, daß $C_{F'} > \frac{b}{10} f_{KOH}$ ist. Da $\frac{b}{10} f_{KOH}$ nämlich die Summe aller Säuren bedeutet und somit, falls man die Kieselfluorwasserstoffsäure mit 0,0058 abzieht (vgl. letzte Spalte), für die Summe von Flußsäure + übrige Säuren nur 0,993 übrig bleibt, eine Zahl, die um 1%, also außerhalb der Fehlergrenze, kleiner als $C_{F'}$ ist, so heißt dies, daß die Säure außer der Flußsäure noch ein neutrales Fluorid enthalten hat, z. B. durch Aufnahme von Alkali aus dem gleichen Glas, aus dem die Kieselsäure stammt. Dieser Schluß darf jedoch nur dann gezogen werden, wenn man mit Sicherheit weiß, daß die verwendete Kalilauge silicatifrei war¹⁾.

Zusammenfassung.

Es gelingt, den Gehalt an Fluor- und Silicofluorid-Ionen von Lösungen durch acidimetrische Titration mit Kalilauge und Kaliumsilicat unter Verwendung geeigneter Indikatoren getrennt zu bestimmen. Die Unsicherheit des Verfahrens bleibt unter 1% und scheint sich leicht noch weiter beheben zu lassen.

Über die Bestimmung von Kieselsäure in Quarziten durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure.

Von

Torsten Kvist.

[Eingegangen am 18. Juni 1938.]

Die Veranlassung zu dieser Untersuchung ist die vor einiger Zeit von S. Palmqvist²⁾ vorgeschlagene Analysenmethode zur Kieselsäurebestimmung in Quarziten. Die von ihm ausgeführten Versuche haben scheinbar die Möglichkeit erwiesen, sehr einfach und schnell zuverlässige Werte des Kieselsäuregehaltes durch direktes Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure zu erhalten. Schon nach einmaligem Abrauchen ist es ihm gelungen, allen Quarz zu zerlegen. Beim Erhitzen in einer Platinschale auf einer Eisenplatte war schon nach 45 Min. alles in Lösung gegangen und ebenso war alle Kieselsäure nach dem Abrauchen, was

¹⁾ Der Verbrauch einer kieselsäurehaltigen Kalilauge liegt offenbar zwischen dem Verbrauch an reiner Kalilauge und dem an reinem Kaliumsilicat. Ist der Gehalt der Kalilauge an Kieselsäure p %, so ist der Verbrauch mit dem Faktor $\frac{100}{100 + 2p}$ multipliziert, also um 2 p zu gering. — ²⁾ Diese Ztschrft. 107, 100 (1936).

2—3 Stdn. in Anspruch genommen hatte, aus der Probe entfernt. Der Verbrauch von Fluorwasserstoffsäure war gleichzeitig so gering, daß die Methode ohne weiteres für Betriebsanalysen verwendet werden konnte. Palmqvist setzt natürlich voraus, daß neben Kieselsäure keine Bestandteile anwesend sind, die mit Schwefelsäure glühbeständige Verbindungen ergeben, wie z. B. Alkalien.

Die von mir durchgeführten eingehenden Versuche mit Quarzit von derselben Zusammensetzung (aus dem Hardeberga-Steinbruch bei Lund in Schweden) haben jedoch andere Ergebnisse erbracht. Wie Herr Palmqvist habe ich 1 g der Probe in eine Platinschale eingewogen, geglüht, gewogen und auf einer Eisenplatte mit etwa 20 ccm Fluorwasserstoffsäure (pro analysi) nebst einigen Tropfen Schwefelsäure (1:1) abgeraucht. Die Temperatur war so hoch, daß die Säure in schwaches Sieden und die

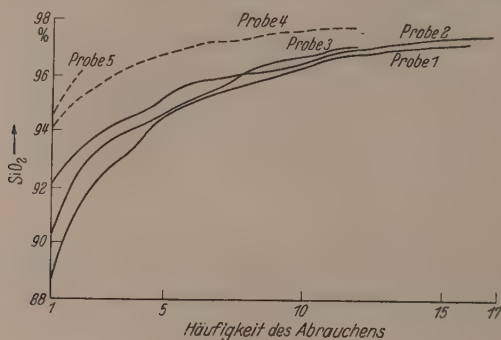


Abb. 1.

Probe dadurch in Bewegung kam, wobei die Lösung zuletzt scheinbar klar wurde. Unter sorgfältiger Vermeidung von Verlusten durch Verspritzen wurde die Lösung abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen, mit dem Ergebnis, daß nur ein Gewichtsverlust festgestellt wurde, der 90—92% Siliciumdioxid gegenüber 94,6% auf Grund einer auf gewöhnliche Weise durchgeführten Analyse entsprach, obgleich die Analysen genau nach der angegebenen Methode ausgeführt wurden. Es wurde daher erneut mit Fluorwasserstoffsäure (10—15 ccm) und etwas Schwefelsäure abgeraucht, wobei der Gewichtsverlust ganz erheblich zunahm. Und es mußte die Behandlung noch einige Male durchgeführt werden, ehe das Gewicht annähernd konstant wurde. Die Tabellen I und II (S. 23) nebst den Kurven (Abb. 1) zeigen die Resultate.

Der eigentliche Grund für diese Entgegnung besteht nicht darin, daß die Schnelligkeit und der billige Preis des Verfahrens für Betriebsanalysen in Zweifel gezogen werden sollen, sondern in den Analysenfehlern, mit denen die Methode allem Anschein nach behaftet ist. Von

Tabelle I.

Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure beim ersten Abrauchen, bei Probe 1 und 2 auch beim zweiten und dritten Abrauchen.

Anzahl Ab- rauchen	Probe Nr. 1 1,0056 g		Probe Nr. 2 1,0602 g		Probe Nr. 3 1,0009 g	
	Gewichts- verlust	SiO ₂	Gewichts- verlust	SiO ₂	Gewichts- verlust	SiO ₂
	g	%	g	%	g	%
1	0,8916	88,66	0,9582	90,39	0,9218	92,07
2	0,9192	91,48	0,9817	92,60	0,9346	93,37
3	0,9319	92,67	0,9930	93,69	0,9417	94,08
4	0,9400	93,47	0,9904	93,42	0,9463	94,54
5	0,9505	94,53	1,0017	94,48	0,9518	95,09
6	0,9550	94,97	1,0082	95,11	0,9582	95,73
7	0,9596	95,43	1,0133	95,57	0,9598	95,89
8	0,9620	95,66	1,0183	96,05	0,9610	96,01
9	0,9652	95,99	1,0208	96,25	0,9654	96,45
10	0,9680	96,26	1,0217	96,39	0,9669	96,60
11	0,9718	96,64	1,0258	96,78	0,9689	96,80
12	0,9725	96,71	1,0276	96,92	0,9690	96,81
13	0,9744	96,90	1,0293	97,09		
14	0,9758	97,04	1,0312	97,25		
15	0,9766	97,12	1,0319	97,32		
16	0,9770	97,16	1,0328	97,41		
17	—	—	1,0329	97,42		

Tabelle II.

Kein Zusatz von Schwefelsäure beim Abrauchen.

Anzahl Ab- rauchen	Probe Nr. 4 1,0002 g		Probe Nr. 5 0,5000 g	
	Gewichts- verlust	SiO ₂	Gewichts- verlust	SiO ₂
	g	%	g	%
1	0,9421	94,19	0,4721	94,42
2	0,9521	95,19	0,4805	96,10
3	0,9588	95,86		
4	0,9648	96,46		
5	0,9671	96,69		
6	0,9702	97,00		
7	0,9722	97,20		
8	0,9732	97,30		
9	0,9752	97,50		
10	0,9762	97,60		
11	0,9770	97,68		
12	0,9772	97,71		

derselben Quarzitprobe, wie sie für die obengenannte Untersuchung verwendet worden war, wurde nämlich eine vollständige Analyse ausgeführt. Der Siliciumdioxidgehalt wurde dabei auf gewöhnliche Weise durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat bestimmt (Mittelwerte: 94,6% SiO_2). Die Tabelle III zeigt die auf diese Weise erhaltenen Resultate. Eine Kontrolle wurde auch von „Statens Provvningsanstalt“ ausgeführt, wobei 94,2% SiO_2 erhalten wurden. Wie aus diesen Zahlen ersichtlich ist, wird der Gehalt an Kieselsäure erheblich niedriger gefunden, wenn die Analyse nach den gewöhnlichen Methoden durchgeführt wird.

Tabelle III.
Vollständige Analyse von Quarzit.

Analyse Nr.	SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	MgO %	Na_2O + K_2O %	P_2O_5 %	Cl %	SO_3 %	H_2O %	Glüh- ver- lust %	Insgesamt %
1	94,5	1,93	0,93	0,94	0,09	0,74	0,06	Spur	0,26	0,05	0,29	
2	94,7	1,95	—	1,00	—	—	—	—	—	0,05	0,31	
3	94,6	—	—	0,94	—	—	—	—	—	—	0,33	
Mittelwert	94,6	1,94	0,93	0,96	0,09	0,74	0,06	Spur	0,26	0,05	0,31	99,94

Infolge der abweichenden Resultate wurden auch Analysen vom Rückstand, der beim Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure erhalten wurde, ausgeführt (s. Tab. I, S. 23), wobei Eisenoxyd, Kalk und Tonerde bestimmt wurden. Ich stellte dabei fest, daß das vorhandene Aluminiumoxyd beim Abrauchen größtenteils verflüchtigt wurde. Wahrscheinlich entweicht das gebildete Aluminiumfluorid bei dem wiederholten Glühen. Augenscheinlich verschwinden auch geringe Mengen von Eisen und Calcium, da der Prozentgehalt an diesen Stoffen ebenfalls etwas kleiner im Glührest ist als in der anfänglichen Probe. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV.

Probe Nr.	Abrauchen mit HF-Säure		Schmelzen des Rückstandes mit KNaCO_3				
	SiO_2 %	Anmerkung	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	CaO %	SiO_2 %	Summe %
1	97,16	Siehe Tabelle I	—	0,73	0,80	—	—
2	97,42	„ „	0,36	—	—	—	—
3	96,81	„ „	0,52	0,82	0,90	0	99,05
4	97,71	Siehe Tabelle II	0,33	—	—	—	—
5	96,10	„ „	1,03	—	—	0	—

Zum Vergleich wurde eine Analyse von einem Aluminiumsilicat (Handelspräparat) ausgeführt, wobei festgestellt wurde, daß der Aluminiumoxydgehalt durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure um 35% vermindert wurde.

Da die Gegenwart von Schwefelsäure bei jedem Abrauchen eine Überführung des Aluminiums in Aluminiumsulfat bewirken sollte, wurde auch eine Reihe von Analysen in dieser Weise, im übrigen aber gleich den vorhergehenden ausgeführt. Wie erwartet, war auf diese Weise der Gewichtsverlust nicht so groß wie vorher, was aus der Tabelle V hervorgeht. Aluminium, Eisen, Calcium und Alkalien werden in Sulfate übergeführt, von denen Calcium- und Alkalisulfat bei gewöhnlicher Glühtemperatur nicht nennenswert zersetzt werden; Eisen- und Aluminiumsulfat gehen aber ziemlich leicht in Oxyd und Schwefeltrioxyd über. Nach J. Weber¹⁾ verlieren 0,2052 g Calciumsulfat nach einstündigem Erhitzen vor dem Gebläse nur 0,0051 g Gewicht. Die Folge ist also eine erhebliche Gewichtszunahme und dadurch ein zu niedriger Siliciumdioxidgehalt. So wurde die Probe Nr. 2 (Tabelle V) nach dem zweiten Abrauchen zweimal vor dem Gebläse geglüht; trotzdem enthielt sie nicht weniger als 1,90% SO₃, d. h. es war eine Zunahme von 1,64% nach Abzug des anfänglichen SO₃-Gehaltes der Probe festzustellen. Der Kieselsäuregehalt beträgt daher 92,92 + 1,64 = 94,56%, was gut mit den nach den üblichen Methoden erhaltenen Werten übereinstimmt.

Tabelle V.

Probe Nr.	Ein- wage g	Abrauchen mit HF+H ₂ SO ₄ SiO ₂			Anmerkung	Schmelzen des Rück- standes mit KNaCO ₃		
		erstes Mal %	zweites Mal %	drittes Mal %		SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	SO ₃ %
1	1,0000	91,39	92,38	91,36	Abrauchen in Platinschale. Etwas über Bunsenbrenner geglüht.	0,06	1,93	—
2	0,5010	92,82	92,92	—	Abrauchen in Platintiegel. Vor dem Gebläse kräftig geglüht.	0	—	1,90
3	1,0004	92,81	93,14	—	Abrauchen in Platintiegel. 30 Min. in elektrischem Ofen bei 800° C geglüht.	—	—	2,04

¹⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 10. Aufl., II, S. 63 (1922).

Zusammenfassung.

Die ausgeführten Versuche haben folgendes ergeben:

1. Ein richtiger Wert für den Siliciumdioxidgehalt in Quarziten ist durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure nicht zu erzielen. Fügt man keine Schwefelsäure hinzu, so wird der Wert dagegen schon nach dem ersten Abrauchen augenscheinlich richtig. Das Abrauchen muß jedoch zur Erzielung eines konstanten Gewichtes wiederholt werden, wobei viel zu hohe Werte für die Kieselsäure erhalten werden.

2. Bei dem wiederholten Abrauchen ohne jedesmaligen Zusatz von Schwefelsäure wird auch die anwesende Tonerde größtenteils verflüchtigt und wahrscheinlich auch etwas Eisen und Kalk.

3. Die Verunreinigungen können zwar durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure bei jedem Abrauchen gebunden werden. Die gebildeten Sulfate verursachen aber eine Gewichtszunahme, weil diese nur teilweise beim Glühen zersetzt werden. Es werden daher zu niedrige Siliciumdioxidgehalte gefunden. Könnte dagegen alles Schwefeltrioxyd aus der Probe durch kräftiges Glühen entfernt werden, würde die Methode annähernd richtige Werte ergeben.

Das Ausbleiben der ammoniakalischen Silberoxydfällung in Gegenwart kleiner Ammoniumnitratmengen.

Von

Theodor Millner.

[Eingegangen am 29. Juni 1938.]

Versetzt man eine reine neutrale Silbernitratlösung sorgfältig mit Ammoniak, so erzeugen die ersten Tropfen eine weißliche Fällung, die rasch in braunes Oxyd übergeht. Bei fortgesetzter Ammoniakzugabe kann nur ein Bruchteil der gesamten Silbermenge gefällt werden, und das einmal schon ausgeschiedene Silberoxyd wird durch überschüssiges Ammoniak wieder aufgelöst.

Diese altbekannte analytische Fällungsreaktion des Silbers wird merkwürdigerweise durch kleine Salpetersäure- oder Ammoniumnitratmengen vollständig gehemmt.

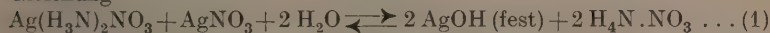
Fügt man in einem Reagensglas zu 10 *ccm* Wasser und 1 *ccm* einer n-Silbernitratlösung 1 Tropfen ($\sim 0,05$ *ccm*) einer n-Salpetersäure oder 1 Tropfen einer n-Ammoniumnitratlösung hinzu, so kann man in diesen Lösungen auch bei sorgfältigster Zugabe von Ammoniak keine Silberoxydfällung beobachten. Alte, durch Zersetzung sauer gewordene Silbernitratlösungen geben die Silberoxydfällung oft ebenfalls nicht.

Dieses wenig beachtete, auffallende Verhalten von Silbernitratlösungen kann aus den Untersuchungen von A. Reyehler¹⁾ zahlenmäßig erklärt werden.

Bei der Reaktion von Silbernitratlösungen mit Ammoniak bildet sich nach Reyehler zuerst nach der Gleichung



Silberdiamminnitrat, das mit noch vorhandenem Silbernitrat nach der Gleichung



einer Silberhydroxyd (Silberoxyd) liefernden Hydrolyse unterliegt. Diese Reaktion verläuft unvollständig. Die veränderlichen Konzentrationen der gelösten Reaktionsteilnehmer stehen gemäß dem Massenwirkungsgesetz miteinander in der Beziehung

$$\frac{[\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NO}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{H}_3\text{N})_2\text{NO}_3] [\text{AgNO}_3]} = K \dots \dots \dots (2)$$

Hier bedeutet K eine Konstante. Drückt man diese Konzentrationen durch die leicht meßbaren Größen der ausgeschiedenen Silbermenge und der zugefügten Ammoniakmenge aus, dann kann man den Zahlenwert der Konstante K bestimmen. Dazu verfährt man folgendermaßen.

Setzt man zu 1 Mol Silbernitrat n Mole Ammoniak hinzu und bezeichnet man die Zahl der dadurch ausgeschiedenen Mole Silberhydroxyd mit p, dann ist nach Gleichung (1) die Molzahl des gebildeten Ammoniumnitrats ebenfalls p und die Gesamtmolzahl beider in Lösung gebliebener Silbersalze (1 — p); von letzteren sind $\frac{n-p}{2}$ Mole als Silberdiammin-

nitrat und (1 — p) — $\frac{n-p}{2}$ Mole als Silbernitrat in Lösung. Man kann demzufolge Gleichung (2) in der Form schreiben

$$K = \frac{p^2}{\left(1 - p - \frac{n-p}{2}\right) \cdot \frac{n-p}{2}} \dots \dots \dots (3)$$

Daraus folgt

$$K = \frac{4p^2}{(2 - p - n)(n - p)}$$

oder

$$K' = \frac{1}{4} K = \frac{p^2}{(2 - p - n)(n - p)} \dots \dots \dots (4)$$

wo K' ebenfalls eine Konstante ist. Bei der Änderung der Ammoniak-Molzahl von 0,5—1,5 je 1 Mol Silbernitrat fand Reyehler für K' den

¹⁾ Journ. Chim. physique 1, 345 (1903); durch Chem. Zentrbl. 75, I, 252 (1904).

konstanten Wert von 0,0054 und beobachtete die maximale Silberoxydausscheidung, also den maximalen p -Wert bei $n = 1$, also beim Mischungsverhältnis $1 \text{ AgNO}_3 : 1 \text{ H}_3\text{N}$.

Mit diesem K' -Wert kann man nun aus Gleichung (4) die durch verschiedene Ammoniakmengen ausgefällten Silberoxydmengen p berechnen, und man erhält dadurch zugleich die im Lösungsgleichgewicht befindlichen Ammoniumnitratmengen. Aus den Zahlenwerten der Tabelle I ist ersichtlich, daß im Falle der maximalen Silberoxydausscheidung ($1 \text{ AgNO}_3 : 1 \text{ H}_3\text{N}$) sich 0,068 Mol Ammoniumnitrat in Lösung befinden. Man kann nun fragen, wie hoch die Ammoniumnitrat-Molzahl erhöht werden muß, um dadurch bei allen Werten von n die Silberoxydausscheidung völlig aufzuheben. Dies kann man wie folgt berechnen.

Tabelle I.

Gesamt- silbermenge	Gesamt- ammoniak- menge	Ausgefällte Mole AgOH = gebildete Mole $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NO}_3$	
Mol	n Mol	p Mol	
1	0,01	0,006	
1	0,1	0,027	
1	0,5	0,059	
1	1,0	0,068	Maximale Ausscheidung
1	1,5	0,059	
1	2,0	0	

Setzt man zu den Gleichgewichts-Reaktionsgemischen noch Ammoniumnitrat hinzu, dann erhöht die nach links verlaufende Reaktion (1) infolge Auflösung von Silberhydroxyd die Konzentration der gelösten Silbersalze solange, bis die durch Gleichung (2) bestimmte Konstante $K = 4 K'$ wieder den Wert von $4 \times 0,0054$ erreicht hat. Gibt man soviel Ammoniumnitrat hinzu, daß eben eine vollständige Auflösung des Silberoxydes erfolgt, dann wird die Grenzbeziehung

$$[\text{Ag}(\text{H}_3\text{N})_2\text{NO}_3]_x + [\text{AgNO}_3]_x = 1$$

erfüllt, so daß man dann diese Konzentrationen (Molzahlen) mit x und $(1 - x)$ bezeichnen kann. Da die jetzt in Lösung befindliche Ammoniumnitratkonzentration (Molzahl) p_x im Zusammenspiel mit x und $(1 - x)$ die Gleichung (2) noch eben erfüllt, ist

$$K = 4 K' = 4 \times 0,0054 = \frac{p_x^2}{x(1-x)}.$$

Der Ausdruck $x(1-x)$ erreicht — wovon man sich durch Differenzieren leicht überzeugt — seinen maximalen Wert bei $x = \frac{1}{2}$. Auch p_x erreicht

demzufolge seinen Maximalwert bei $x = \frac{1}{2}$, und zwar mit dem Zahlenwert von

$$4 \times 0,0054 = \frac{p_x^2}{0,5 \times 0,5}$$

$$p_x = 0,074.$$

Es müssen danach 0,074 gelöste Mole Ammoniumnitrat je 1 Mol Silbernitrat bei allen möglichen Mischungen von Silbernitrat mit Ammoniak zu einer vollständigen Auflösung der Silberoxydfällung oder zu der völligen Verhinderung der Silberoxydausscheidung ausreichen.

Bei welcher Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist nun dieser maximale Betrag von p_x zur Hemmung nötig?

Beim Erhöhen von p zu p_x durch Ammoniumnitratüberschuß müssen sich nach Gleichung (1) beide Silbersalzkonzentrationen um von Fall zu Fall zwar verschiedene, aber einander gleiche Beträge erhöhen. So müssen auch die beim größten Ammoniumnitratüberschuß herrschenden, einander gleichen Silbersalzkonzentrationen

$$[\hat{\text{Ag}}(\text{H}_3\text{N})_2\text{NO}_3]_x = [\text{AgNO}_3]_x = \frac{1}{2}$$

aus ursprünglich ebenfalls gleichen Konzentrationen stammen. Im Reaktionsgemisch, in dem der größte Ammoniumnitratüberschuß zur Hemmung nötig ist, besteht demzufolge auch die Beziehung [s. Gleichung (3)]

$$1 - p - \frac{n - p}{2} = \frac{n - p}{2}$$

oder

$$n = 1.$$

Den größten hemmenden Ammoniumnitratüberschuß von 0,074 Mol Ammoniumnitrat je 1 Mol Silbernitrat benötigen also die Reaktionsgemische 1 AgNO_3 :1 H_3N , bei denen $n = 1$ ist.

Da in allen möglichen Reaktionsgemischen die zur Auflösung des gebildeten Silberoxydniederschlags ausreichenden Ammoniumnitratmengen zwangsläufig vorhanden sind (s. Tabelle I, S. 28), kann man den in allen Fällen fällungshemmend wirkenden Überschuß von 0,074 Mol Ammoniumnitrat je 1 Mol Silbernitrat in allen Reaktionsgemischen eben durch Zugabe dieses Überschusses selbst erreichen.

Bei der experimentellen Nachprüfung konnte diese Folgerung mit hinreichender Genauigkeit bestätigt werden, wie dies aus den Tabellen II und III (S. 30) hervorgeht.

Tabelle II.

Beobachtete Wiederauflösung (—) der Silberoxydfällung (+)
im Reaktionsgemisch von

10 ccm Wasser + 1 ccm n-Silbernitratlösung + 1 ccm n-Ammoniaklösung.

Nach Hinzufügen von	n- $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NO}_3$ -Lösung	n-Salpetersäure
1 Tropfen = 0,05 Mol	+	+
1 1/2 „ = 0,07 „	+	±
2 „ = 0,10 „	—	—

Tabelle III.

Beobachtete Silberoxydfällung (+) in Lösungen von
10 ccm Wasser + 1 ccm Silbernitratlösung
bei tropfenweisem Zufügen von n-Ammoniaklösung.

Zugefügte Ammoniak- menge		Ohne Zusatz	Mit Zusatz von							
			0,10	0,05	0,03	0,01	0,10	0,05	0,03	0,01
Tropfen	Mol		Mol $\text{H}_4\text{N} \cdot \text{NO}_3$				Mol HNO_3			
1	0,05	+	—	—	+	+	—	—	±	+
2	0,10	++	—	—	+	++	—	—	+	++
20	1,00	+++	—	±	+	+++	—	—	+	+++
40	2,00	±	—	—	±	+	—	—	±	+
44	2,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Das Wiederauflösen des Silberoxydniederschlages kann man nach Tabelle II (S. 29) mit etwa 0,10 Mol und die Hemmung der Niederschlagsbildung nach Tabelle III mit etwa 0,05 Mol Ammoniumnitrat oder Ammoniumnitrat bildender Salpetersäure je 1 Mol Silbernitrat herbeiführen. Diese Zahlenwerte stehen in ausreichender Übereinstimmung mit dem errechneten Wert von 0,074 Mol.

Die merkwürdige Hemmung der ammoniakalischen Silberoxydausscheidung durch kleine Mengen von Salpetersäure oder Ammoniumnitrat kann so auf Grund der von Reyhler entwickelten Gleichgewichtsbetrachtungen befriedigend erklärt werden.

Ujpest, Vereinigte Glühlampen und Elektrizitäts A. G., Forschungslaboratorium, den 21. Juni 1938.

Über die Genauigkeit der Dithizon-Mischfarbentitration.

Von

H. Grubitsch und J. Sinigoj.

Aus dem Institut für allgemeine und anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

[Eingegangen am 30. Juni 1938.]

Die grundlegenden Arbeiten über die Anwendung des Dithizons in der chemischen Analyse stammen von Hellmut Fischer¹⁾, der in letzter Zeit eine ausführliche Übersicht über die Entwicklung und den derzeitigen Stand der Dithizonmethoden veröffentlicht hat, auf die hier besonders hingewiesen wird.

¹⁾ Angew. Chem. **42**, 1025 (1929); **46**, 442 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934). Angew. Chem. **50**, 919 (1937).

Von allen quantitativen Dithizonverfahren steht das Mischfarbenverfahren infolge seiner Einfachheit und der relativ großen erreichbaren Genauigkeit im Vordergrund des Interesses. Eine Nachprüfung der Genauigkeit dieses Verfahrens war in anderem Zusammenhang geboten; über die Ergebnisse dieser Versuche an Kupfer und Zink soll nunmehr berichtet werden.

Die anderen, bei der quantitativen Metallspurenanalyse mittels Dithizons angewendeten Verfahren, wie die extraktive Titration¹⁾, die indirekte Titration²⁾, die Bromtitration³⁾, sowie die absolut- und relativ-colorimetrischen Verfahren⁴⁾ weisen eine Reihe von Fehlerquellen auf, die den Mischfarbenverfahren nicht eigen sind.

Diese Fehlerquellen der Absolutverfahren bestehen darin, daß selbst spurenweise Verunreinigungen der Reagenzien und des Wassers mit Schwermetallen empfindliche Störungen verursachen können. Außerdem sind die Färbungen der reinen Dithizonlösung sowie der Metalldithizonate nicht beständig, sondern oxydations- und lichtempfindlich. Das Mischfarbenverfahren ist dagegen ein ausgesprochenes Relativ-Verfahren, bei dem sich sonst störende Fehler durch die Art der Versuchsmethodik kompensieren.

Das Mischfarbenverfahren^{1), 2), 3), 4)} wird folgendermaßen durchgeführt: In einem Schüttelzylinder 1 wird ein abgemessenes Volumen der Probelösung mit einer bekannten Menge einer Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform im Überschuß versetzt und geschüttelt. Es bildet sich der gefärbte Metalldithizonkomplex, der als Ketoform in saurem Milieu mit dem überschüssigen, grün gefärbten freien Dithizon eine ganz bestimmte Mischfarbe in der Tetrachlorkohlenstoff-Phase ergibt, deren Farbe vom Verhältnis der beiden Farbkomponenten abhängig ist. In einem zweiten Schüttelzylinder mit genau denselben Ausmaßen wie 1 wird zu dem gleichen Volumen derselben Dithizonlösung, wie sie in 1 eingebracht wurde, unter jedesmaligem Schütteln eine Lösung des zu bestimmenden Metalles von bekanntem Titer solange hinzugefügt, bis in der Tetrachlorkohlenstoff-Phase genau dieselbe Mischfarbe wie in dem Schüttelzylinder 1 auftritt. Die zuge setzte Metallmenge ist dann gleich der gesuchten.

Die Bildung der Dithizonkomplexe läßt sich sowohl in alkalischem Milieu (Enolform) als auch in saurem Milieu (Ketoform) durchführen^{4), 5)}, wobei die Enolform wasserlöslich, die Ketoform wasserunlöslich, aber in Tetrachlorkohlenstoff löslich ist.

¹⁾ Hellmut Fischer, *Angew. Chem.* **47**, 685 (1934); vgl. diese Ztschrft. **103**, 252 (1935). — ²⁾ *Angew. Chem.* **42**, 1025 (1929); **46**, 442 (1933); vgl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934). *Angew. Chem.* **50**, 919 (1937). — ³⁾ P. L. Hibbard, *Ind. Eng. Chem. Analytical Edition* **9**, 129 (1937). — ⁴⁾ Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, diese Ztschrft. **107**, 256 (1936). — ⁵⁾ W. Deckert, diese Ztschrft. **100**, 385 (1935).

Die alkalischen Verfahren weisen eine Reihe von Fehlerquellen (z. B. Ausfällung von Hydroxyden) auf, die den sauren Verfahren, wie Hellmut Fischer und Grete Leopoldi festgestellt haben, nicht eigen sind, so daß man letztere ausgezeichnet verwenden kann. Bei Anwesenheit von störenden Ionen kann die Dithizonreaktion in vielen Fällen, wie Hellmut Fischer¹⁾ gezeigt hat, durch geeignete Tarnungsmittel und Einstellung auf den günstigsten p_H -Wert durch Pufferung spezifisch gestaltet werden.

Bei der kurz skizzierten Versuchsmethodik erübrigt sich das Arbeiten mit Spezialapparaten, wie Colorimeter usw.; die Bestimmungen können mit den einfachsten Hilfsmitteln in einem Arbeitsgang durchgeführt werden. Daraus erklärt sich auch die Bedeutung dieses Verfahrens für die Praxis.

Zu seiner Durchführung sind zweckmäßig folgende Regeln einzuhalten: Es ist günstig, in den Schüttelzylindern soviel zweimal destilliertes Wasser zuzusetzen, daß das Volumen der wäßrigen Phase gleich dem Volumen der Tetrachlorkohlenstoff-Phase wird; bei diesen Volumverhältnissen verläuft der Ausschüttelungsvorgang am raschesten.

Die Mischfarbe in der Tetrachlorkohlenstoff-Phase ist von dem Verhältnis der Menge des Metall-Dithizonkomplexes zur Menge an freiem Dithizon abhängig. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von dem Verhältnis der Farbänderung zur zugesetzten Metallmenge ab. Darüber berichten die nachstehenden Versuche. Diese wurden mit Lösungen von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt, wobei peinlichst darauf geachtet wurde, daß das Dithizon quantitativ gelöst war. Andernfalls traten ganz grobe Fehlresultate auf. Das Filtrieren der Dithizonlösung durch eine Jenaer Glassinter-Drucknutsche hat sich gut bewährt. Das Ausschütteln der Probelösung wurde in Glasstöpselzylindern aus Jenaer Geräteglas ($\varnothing 25\text{ mm}$) durchgeführt. In den gleich großen Vergleichszylindern wurde bei sonst völliger Gleichhaltung der zugegebenen Reagensmengen unter jedesmaligem Schütteln von der Metallsalzlösung bekannten Titers Anteile zugesetzt, bis Farbgleichheit in beiden Gefäßen herrschte bzw. es wurden jene Werte in die Tabellen I und II (S. 33/34) aufgenommen, bei denen eben noch bzw. bereits wieder Farbunterschiede zwischen Probe- und Vergleichslösung feststellbar waren. Entsprechend den steigenden Kupfermengen der Probelösungen änderte sich die Farbe der Dithizonlösung (die stets in gleichbleibender Menge zugesetzt wurde) von Grün über Grünviolett, Neutralgrau, Violettrot nach Rot. Wie man aus den Tabellen I und II ersieht, ist ein Minimum des Fehlers²⁾ bei einer ganz

¹⁾ Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, a. a. O. und Metall u. Erz **35**, 86, 119 (1938). — ²⁾ Die Fehlerrechnung bezieht sich auf die angewendeten bzw. gefundenen Kubikzentimeter. Die γ -Werte sind auf 1 Dezimalstelle auf- bzw. abgerundet.

Tabelle II.

Zinkbestimmung durch Titration auf Farbvergleich bei Verwendung einer konstanten Dithizonmenge (20 *ccm* einer Lösung von 2,5 *mg* Dithizon in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff).

Angewendet		I Beginn der Farbgleich- heit; Zn-Ver- gleichslösung gefunden <i>ccm</i>	II	I	II	Mittel $\frac{I+II}{2}$ Zn	Fehler in %		Farbton der Tetrachlorkohlenstoff- Schicht
Zn- Lösung <i>ccm</i>	Zn γ			Zn gefunden γ	Zn gefunden γ		I	II	
0,60	3,3	0,51	0,74	2,8	4,1	3,5	15,0	23,0	grün
0,80	4,4	0,72	0,93	4,0	5,1	4,6	10,0	16,2	
1,00	5,5	0,95	1,08	5,2	5,9	5,6	5,0	8,0	
1,20	6,6	1,17	1,26	6,4	6,9	6,7	2,5	5,0	
1,40	7,8	1,38	1,43	7,6	7,9	7,8	1,4	2,1	
1,61	8,9	1,59	1,63	8,7	8,9	8,8	1,3	1,3	
1,80	10,0	1,75	1,86	9,6	10,2	9,9	2,8	3,3	neutralgrau mit grün- lichem Ton bis neutral- grau mit rötlichem Ton
2,00	11,1	1,93	2,09	10,6	11,5	11,1	3,5	4,5	
2,20	12,2	2,11	2,31	11,6	12,7	12,2	4,1	5,0	
2,40	13,3	2,27	2,54	12,5	14,0	13,3	5,4	5,8	
2,60	14,4	2,40	2,83	13,2	15,6	14,4	7,7	8,8	rot

bestimmten Mischfarbe zu beobachten. Wir möchten diese Mischfarbe „empfindliche Mischfarbe“ nennen, da bei dieser der Quotient (Farbänderung/zugegebene Metallmenge) am größten ist.

Wird die Titration nun so ausgeführt, daß man der zu titrierenden Metallsalzlösung nach Zugabe der erforderlichen Reagenzien (Puffer, Tarnungsmittel) allmählich aus einer Bürette Dithizonlösung unter Umschütteln zusetzt, bis die empfindliche Mischfarbe auftritt, und titriert man im Vergleichszylinder das so ermittelte Volumen der Dithizonlösung unter sonst gleichen Bedingungen mit der Titerlösung (die täglich durch Verdünnen einer Stammlösung frisch bereitet werden muß) auf dieselbe „empfindliche Mischfarbe“, so kann man Titrationsgenauigkeiten von etwa $\pm 1,5\%$ bei Kupfer, $\pm 2,5\%$ bei Zink erreichen, die in weiten Grenzen von der Konzentration der untersuchten Probe unabhängig sind. Die in den Tabellen III und IV angegebenen Zahlenwerte belegen diese Resultate.

Tabelle III.

Kupferbestimmungen nach dem Dithizon-Mischfarbenverfahren durch
Titration auf die „empfindliche Mischfarbe“
(2,5 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff).

Angewendet		Dithizonlösung bis zur empfindlichen Mischfarbe	Farbgleichheit bei Cu-Ver- gleichslösung	Gefunden Cu	Fehler (bezogen auf die Vergleichs- lösung)
Cu- Lösung ccm	Cu γ				
		ccm	ccm	γ	%
1,00	4,8	5,40	0,99	4,8	— 1
1,20	5,8	6,50	1,22	5,8	+ 1,7
1,40	6,7	8,20	1,41	6,8	+ 0,7
1,60	7,7	9,00	1,60	7,7	0
1,80	8,6	9,70	1,79	8,6	— 0,6
2,00	9,6	10,50	1,99	9,6	— 0,5
2,20	10,6	12,00	2,22	10,7	+ 0,9
2,40	11,5	12,50	2,37	11,4	— 1,3
2,80	13,4	15,50	2,85	13,7	+ 1,8
3,40	16,3	18,50	3,46	16,6	+ 1,8
4,00	19,2	18,00	3,96	19	— 1
4,50	21,6	21	4,46	21,4	— 0,9
5,20	25	23,50	5,15	24,7	— 1
5,50	26,4	24,50	5,46	26,2	— 0,7
6,00	28,8	27,00	5,96	28,6	— 0,7
6,50	31,2	29,50	6,45	31	— 0,8
7,00	33,6	33,00	6,86	32,9	— 2,0
8,00	38,4	35,00	8,19	39,3	+ 2

Tabelle IV.

Zinkbestimmung nach dem Dithizon-Mischfarbenverfahren durch Titration
auf die „empfindliche Mischfarbe“
(2,5 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff).

Angewendet Zn- Lösung	Zn	Dithizonlösung bis zur empfindlichen Mischfarbe	Farbgleichheit bei Zn-Ver- gleichslösung	Gefunden Zn	Fehler (bezogen auf die Vergleichs- lösung)
ccm	γ	ccm	ccm	γ	%
0,80	4,4	8,00	0,83	4,6	+ 3,7
1,00	5,5	10,50	0,98	5,4	— 2,0
1,20	6,6	13,00	1,22	6,7	+ 1,7
1,40	7,8	14,60	1,37	7,5	— 2,1
1,60	8,8	18,50	1,62	8,9	+ 1,3
2,00	11,0	22,50	1,95	10,7	— 2,5
2,20	12,1	24,00	2,17	11,9	— 1,4
2,40	13,3	25,00	2,33	12,8	— 2,9
2,80	15,5	28,50	2,86	15,7	+ 2,1
3,40	18,8	37,40	3,33	18,3	— 2,1
4,00	22,2	39,00	3,92	21,6	— 2,0
4,50	24,9	43,00	4,45	24,5	— 1,1
5,50	30,5	47,00	5,40	29,7	— 1,8

Ferner erhält man, wie bereits Hellmut Fischer mitgeteilt hat und wie aus den Tabellen I und II (S. 33/34) hervorgeht, ausgezeichnete Resultate, wenn man — bei beliebiger Mischfarbe — die Titration so ausführt, daß man die Werte mittelt, die man erhält,

1. wenn Farbgleichheit in der Vergleichsprobe eben noch nicht eingetreten ist;

2. wenn nach Durchschreiten eines Intervalles der Farbgleichheit eben wieder der Beginn einer Farbverschiedenheit sichtbar wird. Die Abbildungen 2 und 3 (S. 37) zeigen nochmals graphisch die Ergebnisse.

Die Kurve der Empfindlichkeit der Farbänderung (Farbänderung/Metallzusatz) bzw. die Kurve der Fehlerprocente, bei denen man eine eben erkennbare Abweichung von der Vergleichsfarbe feststellen kann, ist eine Doppelparabel, deren Scheitelpunkte sich bei jenem Verhältnis von Metaldithizonat zu freiem Dithizon befinden, das der empfindlichen Mischfarbe entspricht.

Für den Farbvergleich hat sich die Konzentration von 2—3 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff als besonders günstig erwiesen, wie aus Ergebnissen, die in Tabelle V (S. 37) zusammengefaßt sind, ersichtlich ist.

Tabelle V.

Abhängigkeit des Fehlers von der Dithizonkonzentration bei Zinkbestimmungen (17 γ Zink). Titration auf die „empfindliche Mischfarbe“. Durchmesser der Schüttelzylinder: 2,5 cm.

Dithizonkonzentration, Dithizon in ccm CCl_4 mg	Verbrauch an Dithizonlösung bis zur empfindlichen Mischfarbe ccm	Gefunden		Fehler in %			Farbton der CCl_4 -Schicht
		I Beginn der Farbgleichheit bei Zusatz von Zn-Vergleichslösung ccm	II Ende ccm	I —	II +	Mittel $\frac{I+II}{2}$	
5,00	18,00	1,42	1,61	5,3	7,3	+ 1	dunkel, undurchsichtig, Farbtöne schlecht vergleichbar.
4,00	16,00	1,43	1,55	4,7	3,3	— 0,7	} gut geeignet.
3,00	15,00	1,46	1,53	2,7	2,0	— 0,3	
2,50	16,50	1,47	1,52	2,0	1,3	— 0,3	
2,00	17,00	1,46	1,54	2,7	2,7	0	zu blaß, Farbtöne schlecht vergleichbar.
1,50	19,00	1,43	1,56	4,7	4,0	— 0,3	

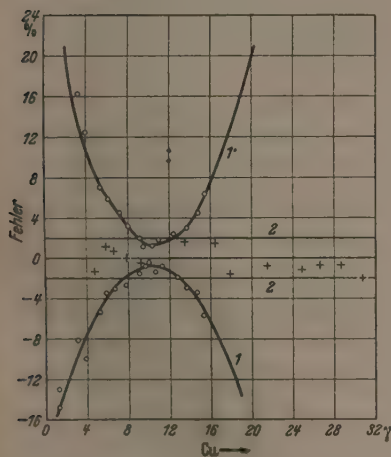


Abb. 2.

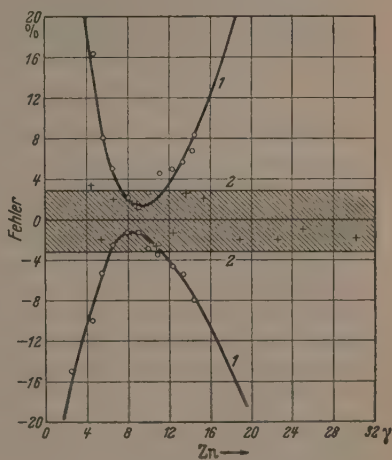


Abb. 3.

Ein Arbeiten bei künstlichem Licht ist ohne weiteres möglich; entsprechend der spektralen Zusammensetzung des verwendeten Lichtes liegt jedoch die „empfindliche Mischfarbe“ bei einem anderen Verhältnis der Farbkomponenten.

Die Zinkbestimmung neben Kupfer (bis zur gleichen Menge) läßt sich bei hinreichender Zugabe des Tarnungsmittels (2 ccm 10%ige Natriumthiosulfatlösung bei Zink- und Kupfermengen bis zu 20 γ) ebenfalls in den oben angegebenen Fehlergrenzen durchführen.

Zusammenfassung.

1. An Hand von Kupfer- und Zinkbestimmungen wird der Fehler bei der Dithizon-Mischfarbentitration ermittelt. Dieser Fehler ist im grünen und rotvioletten Farbgebiet groß; er ist am kleinsten in einem mehr oder weniger grauen Mischfarbgebiet. Diese Farbe wurde als „empfindliche Mischfarbe“ bezeichnet.

2. Die genauesten Ergebnisse (etwa 2% Fehler bei Kupfer, 3% Fehler bei Zink) erhält man durch Vergleichstitration auf die empfindliche Mischfarbe. Titriert man nicht in diesem Farbgebiet, so empfiehlt sich, wie bereits Hellmut Fischer festgestellt hat, die Mittelung jener Werte, bei denen Farbgleichheit noch nicht — und bei weiterem Zufügen der Vergleichslösung eben nicht mehr — zu beobachten ist.

Graz, den 26. Juni 1938.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. A. Schleicher.

Radioaktivität. Für die Messung der Aktivität von Radium-emanationspräparaten haben P. A. Mc Donald und E. M. Campbell¹⁾ einen neuen Weg eingeschlagen. Dabei wird das die Radiumemanation enthaltende Gefäß aus einer Höhe von 90 cm in die Mitte der Ionisationskammer fallen gelassen, worauf es von einer Klappe aufgefangen wird. Der dabei entstehende Stromstoß wird verstärkt und nach Transformieren mit einem ballistischen Galvanometer gemessen. Bei einer richtig eingestellten Dämpfung erfolgt die Einstellung des Meßgerätes im Verlauf von 2—3 Sek. Nach erfolgter Ablesung läßt man das Präparat vollkommen durch die Kammer hindurchfallen, so daß das Galvanometer binnen weniger als 20 Sek. zur Ruhe kommt. Zwischen dem Ausschlag des Galvanometers und dem Gehalt eines Präparates an Radiumemanation ergab sich eine lineare Beziehung bis zu einer Konzentration der letzteren von 3 Millicurie.

Über die Methodik der Bestimmung des Gasgehaltes von Gesteinsschichten nach der Radioaktivität hat A. Snarski²⁾

¹⁾ Rev. scient. Instruments **6**, 212 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 117 (1936). — ²⁾ Petrol.-Ind. Aserbaidshan (russ.) **14**, Nr. 11/12, 28 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2610 (1935).

berichtet. Infolge Diffusion des Gases durch das Gestein an die Oberfläche werden im Falle der Aktivität des Gases auf dem Wege der Gasströmung die Zerfallprodukte der Emanation sich in den oberen Schichten anhäufen, und die Bodenluftschicht wird gesteigerte Aktivität zeigen. Dieses kann verwertet werden zur Aufdeckung von Erdöl- und Gaslagerstätten.

Emanationsbestimmungen des Radiums in Gesteinen und Mineralien haben I. J. Starik und A. S. Smagina¹⁾ durch deren Überführung in Lösung durchgeführt. Im einzelnen wurde der Radiumgehalt von Torbenit zu $1,4 \cdot 10^{-7}$, von zwei Silicatgesteinen zu 5,9 und $6,2 \cdot 10^{-7}$ und von Zirkon zu $3,5 \cdot 10^{-11}$ bestimmt.

Bei der quantitativen Bestimmung kleiner Radiummengen in Gesteinen hat J. A. Bottema²⁾ folgende Methode angewendet. Die feingepulverte Gesteinsprobe wird mit einem Gemisch von Natriumbisulfat und Bariumchlorid aufgeschlossen, der Schmelzkuchen in Wasser gelöst, der Rückstand mit Natriumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert und dieses in Salzsäure gelöst. Durch diese Lösung, die das Radium enthält, wird ein Luftstrom geleitet, der zuvor durch Waschen mit konz. Schwefelsäure getrocknet und zum Ausfrieren etwa vorhandener Radiumemanation in einer Spirale mit flüssiger Luft gekühlt worden ist. Die mit Radiumemanation beladene Luft wird mit Natronkalk und Calciumchlorid getrocknet und nach dem Emanationsmeßgerät geführt. Dieses enthält zwei gleich große zylindrische Ionisationskammern von 10 cm Durchmesser und 17 cm Höhe mit einem zentralen Auffängerstab. Durch die eine wird zwecks Bestimmung des Nulleffektes reine Luft durchgeleitet, durch die zweite die zu untersuchende Luft. Die Eichung des Gerätes erfolgt mit Radiumstandardlösung; es lassen sich Konzentrationen bis herab zu $1,10^{-13}$ g bestimmen. So wurde im einzelnen der Radiumgehalt einer Probe von 1,12 g Äschynit von Sätersdalen zu $6,87 \cdot 10^{-9}$ g Radium ermittelt.

Für die Messung kleinster Mengen Radiumemanation hat R. D. Evans³⁾ eine Differentialmethode mit einem Einfadenelektrometer angewendet. Zu diesem Zweck werden zwei Ionisationskammern derart gegeneinander geschaltet, daß das Elektrometer nur den Unterschied der Ionisation in den Kammern anzeigt. Dadurch werden Änderungen der Eigenionisation und Schwankungen des Batteriepentials unschädlich gemacht. Die Empfindlichkeit des Gerätes beträgt $2,10^{-14}$ Curie.

Die Methode von E. Rutherford und J. Chadwick zur Bestimmung des Radiums mit Hilfe der γ -Strahlen durch

¹⁾ Trav. Inst. Etat Radium (russ.) 2, 104 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 2784 (1936). — ²⁾ Chem. Weekbl. 32, 482 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 3550 (1935). — ³⁾ Rev. scient. Instruments. 4, 223 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2709 (1933); vgl. auch diese Ztschrift. 98, 195 (1934).

Kompensation haben A. Piccard und L. Meylan¹⁾ vervollkommenet, so daß die Messungen rascher durchgeführt werden können.

Für die Bestimmung der Radioaktivität in einer Flüssigkeit wird diese nach einem Vorschlag von R. D. Evans²⁾ durch eine eingetauchte Heizspirale unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt. Die abgespaltenen Gase werden nach Passieren einer mit Quecksilber oder Schwefelsäure gefüllten Waschflasche ohne besondere Trocknung in eine zylindrische Ionisationskammer geleitet, und die Menge der Radiumemanation wird mittels eines zylindrischen evakuierten Bifilarelektrometers ermittelt. Während der Messung dürfen die Ionisationskammer und das Elektrometer nicht voneinander getrennt werden. Die erstere besitzt ferner einen von der Hauptkammer abgeteilten kleinen Isolations-trockenraum, der das Arbeiten mit feuchten Gasen erlaubt. Bei Thoriumbestimmungen wird durch die siedende Lösung ein Gasstrom von Kohlendioxyd geleitet, der vor seiner Verwendung 30 Tage gestanden hat und daher frei von Radiumemanation ist. Schließlich wird noch auf die Eigenionisation des Gerätes durch kosmische Strahlung, radioaktiven Gehalt des Konstruktionsmaterials usw. hingewiesen.

Die Anwendung des hermetischen Elektroskops von K  lthorster zur Messung geringer Konzentrationen von Radiumemanation in Luft und Lösungen hat A. B. Werigo³⁾ empfohlen. Es werden damit befriedigende Ergebnisse erzielt. Es ist jedoch zu beachten, daß die Zerfallsprodukte (Ra D) an den Wänden verbleiben und allmählich eine Vergrößerung des Reststromes bewirken. Dieser wird aber erst nach einigen Tausend Messungen verdoppelt.

Ein direkt anzeigendes Radiumdosimeter als Wechselstromanschlu  ger  t hat G. Herzog⁴⁾ konstruiert. Die zugrundeliegende Meßmethode beruht darauf, daß die Stärke des Ionisationsstromes, den die γ -Strahlen in einer Ionisationskammer erzeugen, bestimmt wird. Die Anordnung ist dabei derart getroffen, daß der ausgelöste Ionisationsstrom der Intensität der γ -Strahlen direkt proportional ist. Als Meßgeräte dienen Elektrometerröhren, die die Eigenschaften eines Elektrometers mit denen einer Verstärkerröhre vereinigen und eine außerordentlich hohe Gitterisolation von $1 \cdot 10^{-14}$ bis 10^{-15} aufweisen. Die durch den Ionisationsstrom an einem hochohmigen Widerstand hervorgerufene Spannungsänderung wird durch eine Änderung der Vorspannung ausgeglichen. Die Höhe der letzteren wird mit einem Voltmeter gemessen und gibt damit die Stärke der γ -Strahlung in einem linearen Maßstab an.

Für die Ermittlung der Eigenabsorption bei der Gehaltsbestimmung schwach radiumhaltiger Substanzen nach der γ -Strahlenmethode haben H. Fränz und C. Wei  ⁵⁾ ein von

¹⁾ Journ. Phys. Radium [7] 4, 715 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, I, 1678 (1934). — ²⁾ Rev. scient. Instruments 4, 216 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2709 (1933); vgl. auch diese Ztschrift, 98, 195 (1934). —

³⁾ Trav. Inst.   tat Radium (russ.) 2, 130 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 2784 (1936). — ⁴⁾ Helv. Physica Acta 6, 237 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 3886 (1933). — ⁵⁾ Physik. Ztschrift, 36, 486 (1935); durch

Chem. Zentrbl. 106, II, 1918 (1935).

Bothe konstruiertes Ionisationsgefäß beschrieben. Dieses ermöglicht es, daß man für den ganzen Meßbereich eine Sättigung des Ionisationsstromes erreicht; es besitzt nur eine kleine Kapazität. Für exakte Gehaltsbestimmungen ist darauf zu achten, daß die Eigenabsorption der γ -Strahlung im Präparat selbst von der Schüttdichte und der Schichtdicke abhängig ist und bis zu 25% betragen kann. Für die Ermittlung des wahren Gehaltes eines Präparates muß daher mehrere Male sein scheinbarer Gehalt bei verschiedenen Schichtdicken gemessen und schließlich auf die Schichtdicke 0 interpoliert werden. Für ein bestimmtes Gerät können hierbei Anhaltswerte erhalten werden, so daß es bei praktischen Untersuchungen nur erforderlich ist, eine scheinbare Gehaltsbestimmung und eine Messung der Schüttdichte vorzunehmen.

Für die Bestimmung des Radiumgehaltes in Carnotit und Pechblende wird nach einem Vorschlag von L. D. Roberts¹⁾ die Erzprobe in einem Platinschiffchen mit einem Gemisch von Natrium- und Kaliumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze in siedender Salpetersäure gelöst und das entwickelte Radon in einem Lind-Elektroskop bestimmt. Verluste an Radon treten hierbei nicht ein. Der Aufschluß mit Phosphorsäure oder mit Kaliumbisulfat erfordert dagegen besondere Vorsichtsmaßnahmen.

Die Ergebnisse von Radonmessungen in Bad Gastein haben W. Kosmath und O. Gerke²⁾ bekanntgegeben. Der normale mittlere Radongehalt der Freiluft von $1,3 \times 10^{-16}$ Curie/ccm wird als 1 Aer definiert und als balneologische Einheit verwendet. Der mittlere Radongehalt der Freiluft in Bad Gastein beträgt 9,1 Aer; er ist also 9,1 mal höher als der mittlere normale Radongehalt der Freiluft. Der mittlere Radongehalt der Bodenluft beträgt 5690 Aer, die Radonexhalation aus dem Erdboden 30×10^{-18} Curie/qcm-Sek.; dies sind Werte, die den Normalwerten an Orten ohne radioaktive Besonderheiten entsprechen. Der mittlere Radongehalt der Stollenluft beträgt 9200 Aer. Der mittlere Radongehalt der Zimmerluft in den Kurhäusern mit Thermalbädern erreicht einen Wert von 46,5 Aer, er ist demnach rund 7 mal höher als der Zimmerluftwert in einem Haus ohne Thermalbäder von 7 Aer. Dieser Wert stimmt überein mit den normalen Zimmerluftwerten. Die Messungen des Radongehaltes der Luft in den Badekabinen ergeben ein Mittel von rund 1500 Aer. Der Radongehalt des Trinkwassers beträgt 4,0 M.E., der der Gasteiner Ache oberhalb des Wasserfalles 0,33 M.E. und unterhalb des Falles 0,28 M.E. Die vorliegenden Meßergebnisse werden bioklimatisch und balneologisch bewertet. Dem radioaktiven Höhenklima und radioaktiven Milieu von Bad Gastein wird dabei eine balneologische Bedeutung zuerkannt.

Eine Verankerung von Radiumemanation an Kernen ist nach Untersuchungen von G. Aliverti und G. Rosa³⁾ bei der Untersuchung der atmosphärischen Radioaktivität nach der Ausströmungs-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 5 (1936). — ²⁾ Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa, 144, 339 (1935). — ³⁾ Atti Accad. Sci. Torino 70, I, 266 (1934/35); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 2847 (1935).

methode von G. Aliverti¹⁾ sehr unwahrscheinlich. Zur Erklärung der Beobachtungen reicht die Annahme aus, daß es sich hierbei vielmehr um die Wirkung der in der Atmosphäre enthaltenen Thoriumemanation handelt.

Wenn die Zahl der Radiumatome in der Atmosphäre mit dem Gerät von Aliverti mit Wechselstrom (Nw) und mit Gleichstrom (Ng) gemessen wird, ergibt sich nach Untersuchungen der gleichen Verfasser²⁾ der Quotient Nw/Ng zu 0,925. Dies wird darauf zurückgeführt, daß die an sich geringe Ablagerung von aktiven Atomen an der Gerätwandung bei Wechsel- und bei Gleichstrom verschieden groß ist.

Einen zusammenfassenden Überblick über die Identifizierung der durch Neutronen erzeugten künstlichen Radioelemente und ihre Verwendung in der Chemie als Indikatoren haben vor einiger Zeit O. Erbacher und K. Philipp³⁾ gegeben. Dies stellt ein neuartiges Gebiet für den analytisch arbeitenden Radiochemiker dar, dem eine weitere Anwendungsmöglichkeit jedoch vorerst noch verschlossen bleibt, so daß auf die Originalarbeit verwiesen werden kann.

Die Schnellbestimmung des Gehaltes an Polonium eines natürlichen Radiumbleies kann nach einem Vorschlag von Marthe Leblanc⁴⁾ durch die direkte α -Strahlenmessung und Radiumbestimmung erfolgen. Einzelheiten über die Meßmethode sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Messung starker Poloniumpräparate durch ihre Ionisation in reinem Zustand hat R. Großmann⁵⁾ ein Verfahren ausgearbeitet. Die Messung der Aktivität starker α -Strahlen in einem Plattenkondensator ist mit Schwierigkeiten verknüpft, da es mit leicht zugänglichen Kondensatorspannungen schon bei schwächeren Strahlen zuweilen nicht mehr gelingt, sämtliche Ionen im Feld zum Stromtransport heranzuziehen. Es wurde jedoch festgestellt, daß man Stickstoff von so hohem Reinheitsgrad herstellen kann, daß die negativen Träger freie Elektronen sind. Es ist dadurch möglich, die Messungen bis zu Präparatstärken von 42000 elektrostatischen Einheiten auszudehnen. Weitere Einzelheiten über die Art der Reinigung des Stickstoffs und den Bau des Gerätes sind in der Originalarbeit nachzulesen.

Über die Anwendung eines Glasfilters zur Bestimmung des Thoriums nach der Emanationsmethode hat P. L. Bobin⁶⁾ berichtet. Um eine größere Berührungsfläche zwischen der Luft und der Thorium X enthaltenden Flüssigkeit zu erhalten, wird die Benutzung eines feinkörnigen Glasfilters von Schott empfohlen. Die Abgabe der Thorium-

¹⁾ Atti Accad. Sci. Torino **67**, 376 (1932); Nuovo Cimento **9**, 313 (1932). — ²⁾ Nuovo Cimento **12**, 26 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2847 (1935). — ³⁾ Angew. Chem. **48**, 409 (1935). — ⁴⁾ Journ. Chim. physique **32**, 332 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1918 (1935). — ⁵⁾ Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **143**, 563 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1918 (1935). — ⁶⁾ Trav. Inst. Etat. Radium (russ.) **2**, 54 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1061 (1936).

emanation kann bei dem Durchblasen von Süßwässern durch die Zugabe von Natriumchlorid (14 g/l) oder von Alkohol bedeutend vergrößert werden.

H. Brückner.

Qualitative und quantitative Spektralanalyse¹⁾. Wenn man die Entwicklung der qualitativen und quantitativen Methoden der letzten Jahre verfolgt, so beobachtet man zweierlei, einmal ein ausgesprochenes Anschwellen der einschlägigen Literatur und zum anderen eine besondere Entwicklung nach der Seite der Verwendung im praktischen Betrieb, der sogenannten Betriebsüberwachung. Für das Größenwachstum der Literatur hat G. Hansen auf der Zeiss-Tagung²⁾ Zahlen angegeben. Von 30 Veröffentlichungen bis zum Jahre 1925 wuchs die Zahl derselben bis zum September 1937 auf 400, von denen allein im Jahre 1935/36 200 erschienen sind. Für 1937 dürfte sie wohl noch größer sein³⁾. Das Zeiss-Werk hat auch Literaturzusammenstellungen gegeben⁴⁾, die einmal die Mannigfaltigkeit der Anwendungen und zum andern eine Auswahl der Arbeiten bringen. In einer ersten sind 171 Arbeiten erwähnt, in einer zweiten 53, und zwar wurde bei der Zusammenstellung getrennt nach Büchern, Tabellen und Atlanten, allgemeinen Darstellungen, Arbeiten über grundlegende Fragen, über die Technik, über die Spektralanalyse von Metallen, ihre Anwendung in der Geochemie und Mineralogie, der Medizin und Biologie und über Verschiedenes.

Im folgenden soll insbesondere ausführlicher über diejenigen Arbeiten berichtet werden, welche die praktische Verwertung und die Betriebskontrolle behandeln.

Über verschiedene spektralanalytische Untersuchungen für Industrielaboratorien berichtet R. Ramb⁵⁾ an Hand einiger Beispiele. Für die Bestimmung von Aluminium in Eisenlegierungen mit Aluminiumgehalten von 3,70–6,30% Al und etwa 21% Cr wurde nach den Vorschriften der Zeiss-Druckschrift Meß 266 und unter Verwendung des Quarzspektrographen Qu 24 eine Eichkurve aus fünf Proben bekannten Gehaltes aufgestellt. Bei einer Spaltbreite von 0,025 mm und einer Belichtungszeit von 2 Min. wurden die fünf Standards je 8mal untereinander abwechselnd aufgenommen. In der bilogarithmischen graphischen Darstellung erscheinen die Mittelwerte der acht Spektren für das Linienpaar Fe 3075,7 und Al 3092,7 als nahezu auf einer Geraden liegend. Die Abweichungen der Einzelwerte übersteigen nicht $\pm 10\%$, vielmehr liegt der mittlere Fehler bei 4,11%.

Auch andere Linienpaare wurden in die Auswertung einbezogen, doch liegen ihre mittleren Fehler nicht ganz so günstig. Die Abweichung der so ermittelten Aluminiumgehalte von denjenigen, die auf rein chemischem Wege erhalten worden sind, betragen einige Zehntel Prozente.

¹⁾ Fortsetzung; vgl. diese Ztschrft. 112, 32, 348 (1938). — ²⁾ Metallwirtsch., Sonderdruck Zeiss-Kurs 1937. — ³⁾ Nach Angabe von G. Scheibe heute etwa insgesamt 800. — ⁴⁾ Meß 260 L. — ⁵⁾ Metallwirtsch. 16, 1102 (1937).

Eine Bestimmung von Silicium in Stahl stand in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der chemischen und colorimetrischen Bestimmung mit Hilfe des Pulfrich-Photometers, selbst da, wo aus Mangel an geeignetem Standardmaterial zur Vornahme einer geradlinigen Extrapolation der Eichkurve geschritten werden mußte.

An einigen Zellwolle-Proben wurden halbquantitative Metallbestimmungen ausgeführt, und zwar wurden die Proben entweder direkt oder nach vorheriger Veraschung verfunkt. Im ersteren Falle wurden die Proben zu einer kurzen Rolle gewickelt und in die Bohrung einer Kohlelektrode gesteckt. Nach je 1,5 Min. wurde die Elektrode neu gefüllt und die Gesamtblendung so auf 20 Min. ausgedehnt. In einer Tabelle sind die gefundenen Elemente und die zu ihrer Feststellung verwendeten Linien aufgeführt. Außerdem befindet sich bei jedem Element und für jede der drei Proben eine Zahl, welche die relative Schwärzung der betreffenden Linie anzeigt. Dabei wurde entsprechend der Kennzeichnung der Linienstärke in den Tabellen der Spektrallinien die größte Schwärzung mit der Zahl 10 und die kleinste mit 1 versehen, so daß die Zahl 0 das Fehlen des betreffenden Elementes in der Probe ausdrückt.

Die Veraschung der Proben erfolgte in einer Glasschale über einer Bunsenflamme. Es wurden jeweils 5 g Zellwolle verascht; die Asche wurde in eine Kohlelektrode gegeben, mit einem Tropfen destillierten Wassers angefeuchtet und 5 Min. abgefunkt. Die Aufstellung der Ergebnisse in Tabellenform und ihr Vergleich mit den obigen zeigt einmal eine größere Nachweisempfindlichkeit, da nun auch noch Zinn nachgewiesen werden konnte, und ermöglicht zum anderen eine sichere halbquantitative Aussage, da die Mengen genau abgewogen werden können.

Eine zweite Möglichkeit der Anwendung dieses halbquantitativen Verfahrens zeigte sich bei der Untersuchung von Gummiprobe und Gummifüllmaterial. Auch hier wurde sowohl unmittelbar als auch mittelbar nach der Veraschung verdampft. Auch hier wieder erwies sich der letztere Weg als der empfindlichere, wie das ja auch die Erfahrung der einfachen chemischen Analyse lehrt. Es ist bei solchen, vorwiegend aus organischem Material bestehenden Stoffen stets besser, zunächst die Hauptmenge an organischen Bestandteilen zu beseitigen. Die Ergebnisse der Gehaltsabschätzung standen in guter Übereinstimmung mit den später bekannt gewordenen Zahlen der Zusammensetzung. An Füllmaterialien wurden Magnesia, Kieselkreide und Schwefel der Untersuchung unterzogen. Da die angegebenen Gehaltswerte keine Beziehungen zu Absolutzahlen haben, erübrigt sich wohl hier ihre Wiedergabe.

Auf analoge Weise wurde ein Materialfehler eines Zinkbleches als durch höheren Eisengehalt bedingt erwiesen. In bekannter Weise wurde ferner ein mattgrauer Überzug auf einem Eisenblech als ein solcher von Zink und Cadmium erwiesen, von zwei Mennigeproben zeigte sich die eine, die grüne Glasschmelzen lieferte, als stärker kupfer- und eisenhaltig als die andere. Die Mennigeproben wurden direkt aus Kohlelektroden verfunkt.

Der Nachweis einiger seltener Erden — Zr, La, Nd, Ce und Y — in Proben mit großen Eisen- und Titangehalten war im Quarzspektrographen Qu 24 wegen der störenden Linien dieser Elemente nur unvollkommen durchführbar, vielmehr mußte ein Dreiprismenspektrograph herangezogen werden; er hat in dem Gebiet von 4000 ÅE eine Dispersion von 6 ÅE je *mm*. Die Verdampfung der pulverförmigen Substanz erfolgte nicht in Kohle-, sondern in Eisenelektroden. Reines Eisen wurde mit einer Bohrung von 2 *mm* Durchmesser und 1 *mm* Tiefe versehen und in diese die Substanz gebracht. Der Bogen brannte in ihr als der negativen Elektrode mit 3 Amp. und wurde dreimal vergrößert auf dem Spalt abgebildet. Es werden die Nachweislinien der genannten Elemente aufgeführt und zugleich die nächsten störenden Linien von Eisen, Titan und Zirkon, so daß der Nachweis als gesichert angesehen werden kann. Zinn und Mangan konnten auch im Quarzspektrographen Qu 24 erkannt werden, Zirkon und Cer auch, jedoch nur deshalb, weil sie in größerer Menge vorlagen und zu ihrer Identifizierung schwächere Linien herangezogen werden konnten.

Die qualitative Untersuchung einer Stahlprobe, insbesondere auf U, Zr, B, Nb und Ti erfolgte sowohl im Bogen als auch im Funken mit Hilfe des Glasspektrographen Gl. 12, dem bereits genannten Qu 24 und dem Dreiprismenapparat. Es wurden gefunden: As, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Ni, Nb, Si, Ta, Ti, U, V, W und Zr. Aus diesem Befund interessiert ganz besonders, daß die Mehrzahl dieser Elemente durch den Quarzspektrographen Qu 24 gefunden wurden; Uran und Niob konnten aber sicher nur im Dreiprismenapparat erwiesen werden, in Gl. 12 war ihr Nachweis unsicher. Jener ist ein Glasspektrograph, der neuerdings mit einer Autokollimationskammer von 1,3 *m* Brennweite versehen wird; er hat dann bei 3700 ÅE eine etwa 20fache Dispersion des erwähnten Quarzspektrographen.

Zu denjenigen Anwendungsgebieten, welche in erster Linie fördernd auf die Entwicklung der Spektralanalyse gewirkt haben, gehört dasjenige der Untersuchung von Eisen und seinen Legierungen. Hier sind nicht nur gründliche systematische Untersuchungen vorgenommen, sondern auch neue Anwendungsmöglichkeiten gewonnen worden.

P. Klinger, O. Schließmann und K. Zänker hatten 1932 gezeigt¹⁾, daß die Siliciumbestimmung in Hartguß zu unbefriedigenden Ergebnissen führte. Zu ihrer Verbesserung empfahl O. Feußner²⁾ die Verwendung gesteuerter Entladung, verwies W. Gerlach³⁾ auf die Überlagerung der Eisen-Testlinie durch eine Luftlinie und empfahlen G. Scheibe, H. Hammerschmid und G. Limmer³⁾ die Verwendung einer Wasserstoffatmosphäre. Zu diesen Anregungen nehmen O. Schließmann und K. Zänker⁴⁾ auf Grund eigener Erfahrungen Stellung.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrift, 104, 202 (1936). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrift, 96, 449 (1934). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrift, 104, 205 (1936). — ⁴⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen 10, 345 (1936/37); siehe auch K. Zänker, Dissertation, Stuttgart 1936.

Es werden die Forderungen diskutiert, welche für die Analyse einfach legierter Stahlproben an Spektrograph, Funkenerzeuger und Photometer zu stellen sind. Wichtig sind ein Spektrographenspalt, der auch bei $0,005\text{ mm}$ Breite noch parallelen Verlauf der Backen und damit gleiche Schwärzung der Linien garantiert, ferner eine derartige Auflösung, daß die Linien Fe 2500,92 und 2501,14, ferner Fe 3099,97, 3100,31 und 3100,67, sowie Fe 3682,24 und 3683,06 scharf getrennt sind. Der große Quarzspektrograph von Fueß, Modell C mit Bildebnung und Lichtstärke 1:12, gibt im Gebiet von 2500 ÅE eine Trennschärfe von 0,22 ÅE, bei 3100 ÅE eine solche von 0,41, bei 3700 ÅE eine solche von 0,82 ÅE. Er gestattet die quantitative Bestimmung sämtlicher Legierungsbestandteile bis zum Gebiet von 3600 ÅE. Bei größeren Wellenlängen ist ein Glasspektrograph größerer Dispersion vorzuziehen, während im kurzwelligeren Gebiet, also unterhalb 2400 ÅE, eine veränderte Kollimatorstellung und stärkere Abblendung der Kollimatorlinse notwendig ist. Hier gibt der Ein-Prismen-Apparat nicht die notwendige Trennung auf 0,05 ÅE, wie dies zur scharfen Auseinanderhaltung der C 2297,00 von den Fe 2296,73 und 2297,05 für die Kohlenstoffbestimmung erwünscht ist. Das Funkenlicht wurde nicht ausgeblendet und der Quarzkondensor so gestellt, daß das Funkenlicht im Brennpunkt des Kondensors lag. Die verwendeten Photoplatten hatten normale Glasdicke. Der Funkenerzeuger arbeitete mit und ohne gesteuerte Entladung normalerweise mit 3000 cm Kapazität und 520 000 cm Selbstinduktion, entsprechend einer Wellenlänge im Schwingungskreis von etwa 2500 m. Zur Steuerung diente ein rotierender Unterbrecher und zur Verminderung des Luftwiderstandes in der Analysenfunkerstrecke die Bestrahlung durch eine Quecksilberlampe. Als Photometer diente ein früher¹⁾ bereits beschriebenes thermoelektrisches Spektrallinieninstrument mit einem Schleifengalvanometer von Zeiss und Projektionsschirm. Bei einer Spaltweite am Spektrographen von 0,02 mm und 10facher Vergrößerung wurde auf dem 0,15 mm weiten Photometer-spalt jegliches Nebenlicht vermieden.

Als Photoplatte kam die Silbereosinplatte von Perutz zur Verwendung, als Entwickler der Eder-Normalentwickler, als Fixierbad eine Thiosulfat-Ammoniumchloridlösung, die vor dem Gebrauch mit 10%iger Bisulfatlösung angesäuert wurde. Die Gradation wurde an zwei Linien des Platinspektrums, 2504 und 2517, ermittelt; Belichtungszeit und Schwärzung wurden in ein bilogarithmisches System eingetragen. Der geradlinige Teil beginnt bei $\log t = 0,8$ in Sekunden. Die Bestimmung der Gradation ergab, daß sie im Bereich von 2600 bis 3100 ÅE konstant bleibt, während sie bei kleineren und größeren Werten ziemlich stark ansteigt. Da in dem kurzwelligen Gebiet die für die Kohlenstoffbestimmung wichtigen Linien liegen, ist bei der hier vorherrschenden niedrigen Gradation höchste Anforderung bzgl. Schleierfreiheit, Gleichmäßigkeit der Emulsion und Photometrier-genauigkeit zu erheben. Versuche über die Streuung des Intensitätsverhältnisses bei Schwankungen der Entwicklungsbedingungen — 3 bzw.

¹⁾ O. Feußner, a. a. O.

4 Min. bei nahezu gleicher Temperatur von 18°C — zeigen eine solche von $\pm 3\%$ bei einem Intensitätsverhältnis = 1. Bei einem solchen von 2,1 und 2,9 beträgt sie $\pm 5\%$. Zur Vermeidung der Oxydation beim Funkenübergang wurde eine Vorrichtung getroffen, welche in Abb. 4 wiedergegeben ist. Hier bezeichnet 1 die Grundplatte mit Nute, Einstellschraube und Träger, 2 ein Glasgefäß, 3 ein Quarzplättchen, 4 einen Gummistopfen, 5 eine Kupferstabelektrode und 6 das Probestück. Das Ganze wird mit dem senkrechten Träger am unteren Arm des Funkenstativs eingespannt und zur Vermeidung einer zu starken Erhitzung mit einem Luftstrom umspült. Die Untersuchung im Wasserstoffstrom erfordert eine längere Belichtung, zeitigt im Gebiet von 2800 und $3100\text{ \AA}$ eine nicht immer gleich bleibende stärkere Untergrundschwärzung und Steigerung des Funkencharakters. Der Einbau sperriger Proben in diese Apparatur ist unter Umständen schwierig, aber während der Nachweis von Mangan, Nickel, Chrom und Molybdän wegen der Untergrundschwärzung in das weniger empfindliche untere ultraviolette Gebiet verlegt werden muß, hat die Erregung im Wasserstoff für die Bestimmung solcher Elemente praktische Bedeutung, die in Luft und Stickstoff keine brauchbare Nachweisempfindlichkeit haben, z. B. von Kohlenstoff. Gegenüber den Werten im Stickstoff ist eine Steigerung sowohl der absoluten, als auch der relativen Nachweisempfindlichkeit festzustellen. Der Vorfunkkeffekt ist aber auch in Wasserstoff zu beobachten. R. Ramb¹⁾ hat die Verhältnisse für das System Eisen und Silicium bei ungesteuerter und gesteuerter Entladung geprüft und auf die starken Schwankungen der Intensitätsverhältnisse bei ersterer verwiesen. Neben den normalen, am Funken selbst nicht bemerkbaren Schwankungen tritt auch leicht ein Hochspannungslichtbogen auf, der an seinem zischenden Geräusch kenntlich ist. Er wird durch Unterbrechung und Neueinschaltung leicht beseitigt. Bei Carbonyleisen betragen die Unterschiede zwischen gesteuerter und nicht gesteuerter Entladung nach kurzer Abfunkezeit $\pm 10\%$, bei Stählen bis zu 20% . Es wurde die Änderung bzw. Streuung der Intensitätsverhältnisse für die Systeme Fe/Si, Fe/Mn, Fe/Ni, Fe/Cr und Fe/Mo bei verschiedenen Entladungsbedingungen und für verschiedene Elektrodenformen ermittelt. Es zeigte sich, daß zwischen gesteuerter und ungesteuerter Entladung gute Konstanz besteht, doch hat die gesteuerte den Vorteil gleichmäßigerer Schwärzungen; ferner vermeidet sie den Hochspannungsbogen. Als Elektrodenformen wurde verglichen die Plättchenfläche mit der Stabform und der Kombination in Abb. 4. Diese erwies sich ebenfalls als konstant, so daß sie namentlich für den praktischen Fall sehr wohl zu verwenden ist. Der Vorfunkkeffekt ist während der ersten 2 Minuten zu beobachten, dann bleibt die Konstanz

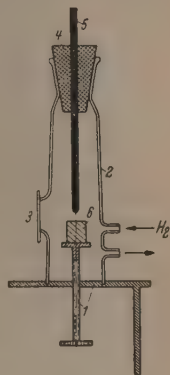


Abb. 4.

¹⁾ Vorträge im Hause der Technik, Essen 1933/34, Heft 4.

innerhalb $\pm 10\%$ erhalten. Silicium und Mangan zeigen im Vorfunkteffekt die größten Änderungen. Die Auswertung liefert sowohl nach dem Dreilinienv erfahren von G. Scheibe¹⁾ als auch mittels der Konzentrations-Schwärzungsdifferenzkurve gleiche Ergebnisse. Es gilt dies für einfach legierte Stahlproben, nicht aber für hoch kohlenstoffhaltigen Werkstoff, wie Hartguß und Temperguß, wo die Streuung für Silicium und Mangan infolge der Ungleichmäßigkeit des Gefüges $\pm 10\%$ überschreitet. Durch Anwendung eines verfeinerten Photometers dürfte die Genauigkeitsgrenze noch weiter hinunter gedrückt werden können, so daß $\pm 5\%$ wohl zu erreichen sein werden²⁾.

In einer weiteren Veröffentlichung nehmen O. Schließmann und K. Zänker³⁾ zur Frage der quantitativen spektrographischen Bestimmung von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Nickel, Chrom und Molybdän in Eisen und Stahl auf Grund eigener Versuche Stellung. Sie wünschen die Genauigkeit des Verfahrens auf Grund einer größeren Zahl von Einzelergebnissen, als dies bisher geschehen ist, zu ermitteln; sie fordern eine möglichst geringe Beanspruchung der Probe, einen möglichst geringen Zeitaufwand zu ihrer Vorbereitung und eine Verringerung der Zahl auszuwertender Spektren durch Zuschneiden der Aufnahmebedingungen für mindestens fünf Bestandteile auf ein und dieselbe Arbeitsvorschrift.

Aus der sehr eingehenden und reichlich mit Zahlentabellen, Schaulinien und Reproduktionen von Spektren versehenen Darstellung der Versuche läßt sich hier nur das Wesentliche berichten.

Die Arbeitsweise, d. h. Apparatur, Anregungsbedingungen, Elektrodenanordnung und die photographische und photometrische Behandlung sind oben schon beschrieben. Von Interesse ist, daß für die Kohlenstoffbestimmung nur die einfache logarithmische Auswertung in Betracht kommt, um eine möglichst geradlinige Eichkurve zu erhalten. In Tabellen findet man nicht nur die Zusammensetzung der verwendeten Stähle — Kohlenstoff-, Silicium-, Mangan-, Nickel-, Chrom-, Chromnickel-, Chrommolybdän-, Chromwolfram- und Chromnickelmolybdänstähle — sondern auch die Fehlerstreuung der Vergleichsproben und die zur chemischen Bestimmung angewendeten Verfahren. Bei der Untersuchung von hitze- und korrosionsbeständigen Stählen läßt es sich selbst bei größerer Dispersion nicht vermeiden, daß die verwendeten Nachweislinien von schwächeren Eisenlinien überlagert werden. Für die hier herangezogenen Stähle und Weicheisenproben gilt diese Einschränkung nicht. Die Bestimmung sämtlicher Legierungsbestandteile — mit Ausnahme des Kohlenstoffs — mit ein und derselben Aufnahme, also unter ein und derselben Anregungsbedingung, ist möglich, und zwar im Wellenlängengebiet ab 2400 ÅE.

Die eingehende Diskussion der Möglichkeit und der Versuche zur Bestimmung des Kohlenstoffs führt zu dem Ergebnis, daß eine quantitative Abschätzung auch bei der Dispersion eines Ein-Prismen-Quarz-

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. **104**, 201 (1936). — ²⁾ Vgl. hierzu R. Ramb, Metallwirtsch. **16**, 1102 (1937); vgl. in diesem Bericht weiter oben, S. 43. — ³⁾ Arch. f. Eisenhüttenwesen **10**, 383 (1936/37).

spektrographen vorgenommen werden kann, doch muß vom Spektrographenspalt selbst bei engster Einstellung (0,005 mm) gleichmäßiger Spaltzwischenraum und vom Photometer ebenfalls bei engster Spaltweite größtmögliche Empfindlichkeit verlangt werden. Im Gegensatz zu den Befunden von F. H. Emery und H. S. Booth¹⁾ sowie von A. de Gramont²⁾ ist also der Kohlenstoff sehr wohl sogar in kleinen wie auch in großen Mengen zu erkennen. Selbst bei Entladung in Luft lassen sich Gehalte von 0,5 und 0,8% C sogar ohne Photometer unterscheiden. Dabei wird die C-Linie 2478,6 nicht maßgeblich durch die Sauerstofflinie 2478,5 verstärkt, da diese Verstärkung auch im Wasserstoff als Entladungsgas auftritt, während sie im Nickelspektrum ausbleibt.

Für die Siliciumbestimmung, die bereits mehrfach bearbeitet worden ist³⁾, hat man eine Reihe Linien empfohlen. Unter den hier gewählten Arbeitsbedingungen kommen diese nicht alle in Betracht, doch werden für neun Linienpaare (Si 2516,1 und Si 2881,6 mit verschiedenen Fe-Linien) die Konzentrationskurven im Bereich von 0,2 bis nahezu 3,0% angegeben. Es ist bei allen eine annähernd geradlinige Abhängigkeit zu erkennen, die sich durch die Gleichung: $\log \frac{G_{Fe}}{G_{Si}} = K + n \log x$ aus-

drücken läßt, in der G die Galvanometerausschläge, K eine Konstante, n die Neigung der Eichkurve und x den Prozentgehalt darstellt. Die Eichkurve ist also bestimmt durch die Lage des Fixpunktes (des Prozentgehaltes bei dem Intensitätsverhältnis = 1) und durch die Neigung. Die zugehörigen Zahlen sind in einer Tabelle angegeben.

Die für die Manganbestimmung in Betracht kommenden Linien werden besprochen und bzgl. ihrer Empfindlichkeit und Spezifität auch in Gegenwart anderer Bestandteile (Chrom, Silicium) diskutiert. In Betracht kommen Mn 2933,1 mit Fe 3062,2 und Mn 2949,2 mit Fe 2944,4, von denen sich das erstere Paar namentlich bei gewöhnlichen Belichtungszeiten eignet. Muß diese aber bei gleichzeitiger Bestimmung hoher Siliciumgehalte, also unter den gleichen Entladungsbedingungen, kurz gehalten werden, so empfiehlt sich das weitere Paar: Mn 2949,2 und Fe 3062,2.

Für die Nickelbestimmung kommen die Paare Ni 3414,8 und Fe 3399,3 sowie Ni 3101, 6/9 und Fe 3083,75 in Betracht, und zwar das erstere für Gehalte bis zu etwa 1%, das letztere für höhere. Die zugehörigen Neigungswinkel bzw. ihre Tangenswerte sind 1,02 und 1,04 und die Fixpunktswerte 0,34 und 1,7.

Wie die Konzentrationskurven für die Chrombestimmung zeigen, kommt für 0,05—0,30% Cr das Paar Cr 2677,2 und Fe 2699,1, für

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 419 (1935). — ²⁾ Compt. rend. 171, 1106 (1920). — ³⁾ A. de Gramont, a. a. O.; G. Scheibe und A. Neuhäusser, vgl. diese Ztschrft. 86, 454 (1931); G. Scheibe, vgl. diese Ztschrft. 104, 202 (1936); A. R. Striganow, Betriebslaboratorium (russ.) 1933, Nr. 6, 31; P. Klinger, O. Schließmann und K. Zänker, a. a. O.; R. Ramb, a. a. O.; W. Gerlach, a. a. O.; F. Twyman und A. A. Fitch, vgl. diese Ztschrft. 94, 201 (1933); E. Brand, Werkst.-Techn. 29, 2 (1935); F. Twyman und E. Harvey, Stahl u. Eisen 52, 1002 (1932).

Gehalte bis etwa 0,8% Cr dieselbe Cr-Linie mit Fe 2633,2 und für solche bis etwa 3% das Paar Cr 2830,5 und Fe 2828,6/8 in Betracht. Die Neigungswinkel der drei Kurven sind, obgleich sie im Gebiet gleicher Gradation liegen, nicht dieselben. Das rührt daher, daß die ersteren beiden Paare gestört werden, und zwar einmal durch Fe 2676,9 und zum anderen durch eine schwache Chromlinie, die bei niedrigen Cr-Gehalten fehlt.

Die Diskussion der empfindlichen Molybdänlinien bzw. ihre Störung durch Aluminium und Mangan führt zur Empfehlung der Linienpaare Mo 2816,1 und Fe 2828,6/8 bzw. Mo 3170,3 mit Fe 3205,4. Unterschiede in der Neigung der Geraden sind durch die Überlagerung durch Fe 3170,4 bedingt. Die beiden Paare finden bei Gehalten von 0,1—1% Mo Verwendung; für den Bereich von 0,5—3% kommen Mo 2638,8 und Fe 2649,4 in Betracht, deren Fixpunkt bei etwa 1% Mo liegt.

Die Übertragung dieser Befunde auf die Gruppen der hochlegierten Stähle ist nicht gestattet und nur in Ausnahmefällen angängig. Insbesondere erfordert die Bestimmung von Mangan eine weitere Bearbeitung. Eine tabellarische Zusammenstellung gibt Aufschluß über die Unterschiede zwischen der chemischen und der spektrographischen Bestimmung von Silicium und Nickel in hochchromlegierten Stahlproben unter Berücksichtigung veränderter weiterer Gehalte an Kohlenstoff, Mangan und Chrom.

Zur Beurteilung der Genauigkeit muß zwischen der Streuung der Intensitätsverhältnisse und der des ermittelten Prozentgehaltes unterschieden werden. Bei einer Neigung der Konzentrationskurve von 45° decken sich beide, nicht dagegen bei geringerer Gradation, wie beim Kohlenstoff gezeigt, oder, wie in den anderen Fällen der Neigungsänderung, durch Überlagerung. Für die Streuung durch das Verfahren selbst kommt, wie früher ausführlich gezeigt¹⁾, nur der mittlere Fehler in Betracht. Bei einer Ablesegenauigkeit des Photometers innerhalb $\pm 1\%$ kann bei homogenem Werkstoff eine Genauigkeit von $\pm 5\%$ als gewährleistet angesehen werden.

Zur weiteren Beurteilung der Genauigkeit werden sechs umfangreiche Zahlentafeln mitgeteilt, in denen für die verschiedenen Stähle mit ihren unterschiedlichen Konzentrationsbereichen die chemisch und spektrographisch ermittelten Werte einander gegenübergestellt werden. In diesen Tabellen streuen die prozentualen Unterschiede vielfach um mehr als 5%; aber hier wurde auch nur jeweils ein Spektrum ausgewertet, also auf die sonst bei physikalischen Verfahren übliche Mittelwertbildung verzichtet. In diesem Sinne kommt also die Arbeits- und Auswertungsweise bereits auf eine Betriebsüberwachung hinaus. Ferner ist noch folgendes zu beachten. Die Anforderung an die Ausbildung des Laboranten ist dieselbe wie auch sonst bei chemischen und physikalisch-chemischen Verfahren. Was weiterhin den Aufwand an Arbeitszeit, laufenden Materialunkosten und Tilgung der Anschaffungskosten betrifft, so sind die Gesamtkosten vom Auftragsbestand, von der Ausnutzung

¹⁾ H. Kaiser, Ztschrft. techn. Phys. 17, 219 (1936); vgl. diese Ztschrft. 107, 353 (1937).

der raschen qualitativen Vorprüfung, einer beschädigungsfreien Analyse und der hohen Nachweisempfindlichkeit abhängig. Bei der Bestimmung von fünf Elementen in einer Probe beträgt der Arbeitsaufwand etwa 30—60 Min., der gesamte Zeitaufwand etwa 2 Std. Fallen die Proben reihenweise an, so lassen sich ihrer 40 je Tag von zwei Arbeitskräften untersuchen und auswerten. — Rein schematisch errechnen sich daraus je Bestimmung 2,4 Min. Zeitaufwand. Nimmt man die Anschaffungskosten für die Apparatur mit RM. 7000.— an, so ergibt sich bei dem geringen Verschleiß bei einer 10jährigen Tilgung ein jährlicher Tilgungsbetrag von RM. 1500.—.

Verbesserungen des Verfahrens bzgl. der zweckmäßigen Auswahl der Fixpunkte, der Bearbeitung niedriger gelegener Gehalte und der Ausdehnung auch auf andere Elemente, wie V, Cu, W, Co, Ti, Zr, Ta und Nb sind durchaus möglich und sind vor allen Dingen durch eine weitere Verbreitung des Verfahrens in allen irgendwie interessierten Betrieben zu erwarten.

In diesem Zusammenhang sind hier einige Mitteilungen aus dem russischen „Betriebslaboratorium“ (Sawodskaja Laboratorija) von Interesse. K. A. Ssuchenko¹⁾ beschreibt die visuelle photometrische Bestimmung von Cr, V, Mo, Ti, Cu und Si in legierten Stählen. Eine Bestimmung erfordert 10—20 Min. mit befriedigender Genauigkeit. Bei Chromgehalten von 0,2—2% ist der Fehler wenig geringer als bei 15—20%. Bei einigen Elementen, wie Nickel und Aluminium, sind die Fehler größer und können 10—20% der absoluten Menge erreichen. Bei Nickelgehalten unter 1,5% und Aluminiumgehalten unter 4% und über 11% ist eine Bestimmung überhaupt nicht möglich. Besondere Bedeutung hat das Verfahren für die Bestimmung von Chrom und Silicium in Aluminiumlegierungen, vor allem zur Kontrolle von Gußstücken, die innerhalb 10—30 Min. ausgeführt werden kann, wobei die Genauigkeit der Chrombestimmung 5—10% des Chromgehaltes beträgt.

Eine Prüfeinrichtung, bestehend aus einem Spektroskop, einem Stativ für die Bezugselektrode und einem verschiebbaren Kondensor, beschreiben G. S. Landsberg, S. L. Mandelstam, S. W. Tuljankin und W. W. Zeiden²⁾. Die zur Bestimmung von Cr, W, V, Co, Mo, Ni und Mn in legierten Stählen verwendbaren Linien werden angegeben und besprochen. Die Bestimmungsdauer beträgt 1—3 Min.

Einen theoretischen Überblick über die Analyse hochlegierter Stähle und die Genauigkeitsgrenzen geben S. L. Mandelstam, W. F. Smirnow und W. W. Zeiden³⁾.

Für die Bestimmung von Kupfer, Titan und Aluminium in Stählen geben S. A. Alexandrow und S. M. Raisski⁴⁾ folgende Konzentrationsgrenzen und folgende Linien an: Cu 5105,58 und Fe 5110,4 für 0,1—3%,

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 757 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1204 (1937). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 4, 1220 (1935); Techn. Physics (russ.) 2, 574; durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1204 (1937). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 447 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1985 (1937). — ⁴⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 755 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2223 (1937).

Ti 4991,08 und Fe 5012,07 für 0,1—2% und Al 5722,7 für 1—10%. Für die Wolframbestimmung eignet sich W 5053,0 besser als 5514,7.

Die Bestimmung von Silicium und Chrom in Tempergußeisen hat S. L. Mandelstam, S. M. Raisski und W. W. Zeiden¹⁾ beschäftigt, die das Verfahren, den Apparat, die Durchführung und die Berechnung beschreiben.

Aus einer amerikanischen Eisengießerei berichten H. B. Vincent und R. A. Sawyer²⁾ über die Ausführung schneller und genauer Kontrollanalysen auf Cr, Cu, Mn, Mo, Ni und Si. Auch die Fehlergrenzen werden mitgeteilt.

Über die Untersuchung von Aluminium und seinen Legierungen wurde hier zuletzt 1936 berichtet³⁾. Zwecks Entwicklung einer einwandfreien und raschen Methode hat D. M. Smith⁴⁾ eine Reihe von Standardlegierungen mit Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Silicium- und Titangehalten im Bogen und im Funken aufgenommen und spektrographisch ausgewertet. Als Vergleichslegierung wird eine solche mit 1% Nickel empfohlen. A. R. Striganow⁵⁾ gibt an Hand von Tabellen einen Überblick über die Möglichkeit der Bestimmung von Si, Fe, Mn, Cu, Mg und Zn. Von ihnen können nach seiner Methode, die beschrieben wird, Silicium und Eisen in Gehalten von 0,05—1%, Mangan, Kupfer und Magnesium in solchen von 0,01—0,2% und Zink in solchen von 0,02—0,1% bestimmt werden. Bezogen auf die auf chemischem Wege ermittelten Gehalte beträgt die Genauigkeit 10% (abs.).

G. Scheibe und A. Schöntag⁶⁾ überwinden die Linienarmut des Aluminiums dadurch, daß sie Luftlinien als Bezugslinien wählen. Hält man die elektrischen und optischen Bedingungen möglichst genau konstant, so erhält man auch hier genügend genaue Werte. Bei Verwendung von Si 6346,69 und Luft 6482 beträgt die maximale Abweichung für 0,1—0,5% Si 15%, für 0,5—1,5% Si etwa 10% und bei 2% Si etwa 6% des absoluten Gehaltes. Für die Kupferbestimmung werden verwendet: Cu 5218 und Luft 5179, für die Natriumbestimmung Na 5895 und Luft 5941. Für die Magnesiumbestimmung empfiehlt sich die Verwendung einer Kupferelektrode und das Linienpaar: Cu 5153,2 und Mg 5183,6. Die spektrographisch durchgeführte Untersuchung einer Reihe von Aluminiumlegierungen ergab folgende Arbeitsweise: im Bereich von 0,08—1% Si empfiehlt sich die Verwendung von Si 2516 und Al 2660, für denjenigen von 0,2—1,5% Mg die von Mg 2852 und Al 2652 bzw. 2660, für den von 0,38—2,14% Mn die von Mn 2655,8 und Al 2660. Die maximale Abweichung vom chemisch ermittelten Wert betrug zumeist weniger als 10%. Bei Eisen traten vielfach Störungen bzw. Intensitätsschwankungen in ein und derselben Probe auf, was wohl auf eine ungleichmäßige Verteilung zurückzuführen ist.

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 295 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2829 (1937). — ²⁾ Journ. appl. Phys. **8**, 163 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4999 (1937). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. **104**, 201 (1936). — ⁴⁾ Journ. Inst. Metals **56**, 257 (1935); vgl. diese Ztschrft. **104**, 206 (1935). — ⁵⁾ Journ. techn. Phys. (russ.) **5**, 1145 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3724 (1936). — ⁶⁾ Metallwirtsch. **15**, 139 (1936).

Aus einer Leichtmetallgießerei berichten E. Lay und A. Keil¹⁾ über Erfahrungen in der Betriebsüberwachung an Aluminiumlegierungen. Es wurden im Laufe gut eines Jahres rund 12000 Proben untersucht, und zwar auf jeweils mehrere Bestandteile. Zur Verwendung gelangten der Feußnersche Funkenerzeuger, ein Spektrograph für Chemiker im Plattenformat 13×18 cm und ein Spektrallinienphotometer. Die Plattengröße gestattete jeweils 39 Aufnahmen, von denen jedoch je drei am Rande gelegene nur mit Vorbehalt zur Auswertung zu nehmen waren.

Zur Entlastung des chemischen Betriebslaboratoriums wurden zunächst Bestimmungen des Magnesiums bis zum maximalen Gehalt von 1,5% ausgeführt und diesen dann später solche von Mangan und Silicium — ebenfalls bis zum maximalen Gehalt von 1,5% — und teilweise auch von Titan angeschlossen, doch so, daß die Bestimmungen gleichzeitig erfolgten. Für die Bestimmungen des Kupfers und des lokal schwankenden Eisens wurden die chemischen Schnellmethoden beibehalten. Für die Zinkbestimmung wurde eine befriedigende spektrographische Methode noch nicht gefunden. Es wurde die von Zeiss gegebene Arbeitsvorschrift angewendet²⁾. Anfänglich auftretende Störungen wurden dadurch überwunden, daß als Testproben nur solche Legierungen verwendet wurden, welche bzgl. aller übrigen Bestandteile mit der eigentlichen Probe übereinstimmten. Dies war leicht möglich, da es sich um eine Produktionsüberwachung handelte und der Betrieb nur eine beschränkte Anzahl verschiedenartiger Legierungen, diese aber in großem Maßstab, herstellte („Heddur“ DIN 1713 Al-Cu-Mg, „Pantal“ DIN 1713 Al-Mg-Si und „Tordal“). Die zu untersuchenden Proben wurden als Schöpfproben in besonders kleine Kokillen gegossen und aus diesen rasch erstarrenden Rundstäbchen die gewünschte Elektrodenform herausgebracht. Es kamen auch andere Formen, z. B. 1 mm starke Bleche zur Verwendung, die sehr wohl mit den Testproben verglichen werden konnten, soweit die Gleichheit der vom Funken bearbeiteten Fläche gewahrt blieb. Bei sorgfältiger Einhaltung aller Voraussetzungen konnte häufig die Vorfunkzeit ganz weggelassen werden.

Bezüglich der Genauigkeit konnten bei verarbeitetem Material die vom Zeiss-Laboratorium für Magnesium angegebenen mittleren Fehler von 5% und die größten beobachteten Einzelfehler von 10% bestätigt werden. Dies zeigen willkürlich herausgegriffene Zahlen der Untersuchung von fertig verarbeiteten Blechen, aus welchen Proben an verschiedenen Stellen entnommen und die jede zweimal analysiert wurden, und zwar für Magnesium, Mangan und Silicium. Bei Gußproben ergibt sich zumeist ein ähnliches Bild, doch treten hier gelegentlich in den Magnesiumbestimmungen Abweichungen bis zu 15% auf, während dies für Mangan und Silicium an der gleichen Probe nicht der Fall ist. Sie sind auf Poren zurückzuführen, die mit der Lupe leicht erkennbar sind und zumeist verschwinden, wenn die Aufnahme an einer frisch bearbeiteten Oberfläche wiederholt wird. Diese Unsicherheit fällt aber nicht sehr ins

¹⁾ Aluminium 19, 749 (1937). — ²⁾ Meß 266.

Gewicht, da die Aufnahme an der ja nicht durch die Analyse verbrauchten Probe ohne fühlbaren Zeitaufwand auf einer nächsten Platte wiederholt werden kann. Da fernerhin bei den hier auszuführenden Serienanalysen aus einem Ofeneinsatz stets eine größere Zahl von Proben entnommen wird, läßt sich ein ziemlich genau definierter Mittelwert feststellen. Wichtige Einzelproben sind von vornherein zweimal aufzunehmen. Die Auswahl der Testproben erfolgte bei der schrittweisen Einführung der neuen Methode selbstverständlich nur auf Grund sorgfältiger chemischer Analysen, die bei der weiteren Entwicklung auch immer wieder in Form von Stichproben herangezogen wurden. Ferner wurden die Testproben so ausgewählt, daß sie die Toleranzen für die betreffenden Legierungsbestandteile definierten. So kamen als solche für die Analyse einer Legierung mit den Sollwerten 0,60% Mg, 0,60% Mn und 0,40% Si Testproben der Zusammensetzung 0,80% Mg, 0,80% Mn, 0,60% Si und 0,40% Mg, 0,40% Mn und 0,30% Si zur Verwendung.

Die Vorteile der Methode liegen einmal im Zeitgewinn und zum anderen in den geringen laufenden Unkosten. Es sei aus den von den Verfassern angegebenen Zahlen nur eine herausgegriffen, nämlich die des Zeitverbrauchs für die Bestimmung einer Einzelkomponente; sie beträgt $3\frac{1}{2}$ Min. Auf die qualitative Bestimmung der Zusammensetzung von Plattierungsschichten wird in einem Beispiel hingewiesen.

Die Ungleichmäßigkeit in der Verteilung der Bestandteile einer Legierung macht sich namentlich bei langsamer Abkühlung geltend; daher wurde von G. Scheibe und A. Schöntag¹⁾ vorgeschlagen, zur Analyse besondere schnell abgekühlte Proben zu verwenden, um damit eine bessere Übereinstimmung mit der mitteldünen chemischen Analyse zu erlangen. Andererseits konnte Scheibe zusammen mit H. Martin²⁾ diese Inhomogenität von Legierungen zu einer Lokalanalyse entwickeln. Es gelang ihnen, das Licht des auf 0,03 mm lokalisierten Funkens spektral zu zerlegen und diesen gleichzeitig in einem Übersetzungsverhältnis von etwa 1:60 über Metall und Photoplatte zu bewegen. Es kommt nur der Dampf des Metalls zur Emission, und es werden Nebenreaktionen mit Luftsauerstoff durch Verwendung von Stickstoff und Argon verhindert. So wurde festgestellt, daß in einer Aluminiumprobe, welche kleine Beimengungen von Eisen, Mangan, Kupfer und Silicium enthielt, die beiden ersteren vollständig in den Korngrenzen enthalten sind, während das Kupfer überwiegend und das Silicium ganz in das Aluminiumgitter eingebaut sind. Weitere Einzelheiten des apparativen Aufbaues werden gegeben.

Seine früher³⁾ beschriebene Methode hat A. R. Striganow⁴⁾ auf die Untersuchung von Silumin angewendet. Es lassen sich die folgenden Elemente in den angegebenen Gehalten mit einer Genauigkeit von 7–10% abs. bestimmen: Mg 0,1–0,8%, Fe 0,1–0,85%, Co 0,1–1,0%,

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Unveröffentlicht; berichtet *Angew. Chem.* **50**, 288 (1937). — ³⁾ *Journ. techn. Phys. (russ.)* **5**, 1145 (1935); durch *Chem. Zentrbl.* **107**, I, 3724 (1936). — ⁴⁾ *Betriebslaboratorium (russ.)* **5**, 614 (1936); durch *Chem. Zentrbl.* **108**, I, 1740 (1937).

Cu 0,1—1,0% und Si 8,0—11,0%. Daneben können noch Wismut, Zink, Antimon, Titan und Calcium qualitativ nachgewiesen werden.

Über die Untersuchung der Legierung „Elektron“ liegen von L. Wwedjenski und S. Mandelstam¹⁾ zwei Mitteilungen vor. Es handelt sich um eine technische Schnellmethode zur Bestimmung von 4—8% Al, 0,5—1,5% Zn und 0,15—0,5% Mn. Die visuellen Messungen und die Aufnahmen im UV erfolgten mit dem festarmigen Spektroskop mit zwei Prismen von Zeiss. Zur Anregung diente der kondensierte Funke. Um im Sichtbaren photometrische Messungen auszuführen, wurde in das Fernrohr ein Wollastonprisma eingesetzt und auf das Okular ein drehbares Nicolsches Prisma aufgesetzt. Für die Analyse wurden die Linien Mg 5711,5 — Al 5697, Mg 4703 — Zn 4722 und Mg 4703 — Zn 4722 sowie Mg 4703 — Mn 4754 benutzt, deren Wahl ausführlich begründet wird. Der mittlere relative Fehler betrug für Aluminium etwa 6%, für Zink und Mangan etwa 7—8%. Bei der quantitativen Analyse von Magnesiumlegierungen nach dem Verfahren der homologen Linienpaare macht sich die Linienarmut dieses Metalles sehr geltend. Die Verfasser zogen daher für die quantitative Auswertung der Spektren das in der Astrophysik gebräuchliche Verfahren der photometrischen Interpolation heran. Das hierzu nötige stufenweise Abschwächen der Intensität jeder einzelnen Spektrallinie im bekannten Maß nahmen die Verfasser mit einem selbst geschaffenen und geeichten Stufenfilter²⁾ vor. Dessen Herstellung auf photographischem Wege und seine Eichung nach den Multipletts unter Anwendung der photometrischen Interpolation werden ausführlich beschrieben. Als homologe Linienpaare wurden benutzt: Mg 3074 — Al 3082; Mg 3330 — Zn 3345 und Mg 2915 — Mn 2949. Der relative Fehler bei der photographischen Methode betrug im Mittel für eine Bestimmung bei Aluminium etwa 8%, bei Zink etwa 10% und bei Mangan etwa 8%. Bei der Angabe der Aufnahmedaten wurde Vollständigkeit angestrebt.

A. Schleicher.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Klockmann. P. Haas.

Vanadin. Zum qualitativen Nachweis von Vanadin bringt J. I. Kretsch³⁾ die fein gepulverte, mit Holzkohle gemischte und bei 110° getrocknete Probe in einem Porzellanschiffchen in ein gut getrocknetes Rohr, das in einem elektrischen Ofen erhitzt werden kann. Die Temperatur wird auf 300—400° gebracht und unter Ausschluß von Sauerstoff sofort ein Chlorstrom von 0,2—0,4 l Min. durchgeleitet. Es verflüchtigt sich Vanadin als VOCl_3 , das in einem mit Glaswollestopfen versehenen

¹⁾ Techn. Physics (russ.) **3**, 662 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3154 (1936) und Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 972 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2415 (1937). — ²⁾ Im Bereich von 3300 bis 2800 ÅE. —

³⁾ Ukrain. chem. Journ. (russ.) **11**, 28 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1032 (1936).

U-Rohr mit 2:1 verdünnter Schwefelsäure aufgefangen und zu Vanadin-pentoxyd hydrolysiert wird. (Auch der Glaswollestopfen ist mit der verdünnten Schwefelsäure anzufeuchten.) Ist Vanadin zugegen, so entsteht, je nach der Menge sofort oder nach einigen Minuten, auf der Glaswolle eine goldgelbe, bei Anwesenheit von viel Vanadin rotorange bis blutrote Färbung. Es sollen sich auf diese Weise (in 2—100 mg Substanz) noch 0,2 mg Vanadinpentoxyd nachweisen lassen. Eisen, Uran, Kupfer, Titan, Molybdän, Mangan, Blei, Kalium, Silicium, Phosphor, Arsen, Calcium und Chrom stören die Reaktion nicht.

Gegen ein Verfahren der Vanadinbestimmung im Felde, das W. A. Silbermintz und K. P. Florenzki¹⁾ auf der Tüpfelreaktion mit Anilinhydrochlorid nach N. A. Tananajew und G. A. Pantschenko²⁾ aufgebaut haben, wendet A. S. Komarowsky³⁾ ein, daß es in der angegebenen Ausführungsweise zu gänzlich falschen Schlüssen führen kann. Chromate, Chlorate, Permanganate usw., die selbst Anilin oxydieren, sollen sowohl nach Tananajew als auch nach Silbermintz und Florenzki durch Kochen mit konz. Salzsäure zerstört werden. Komarowsky macht darauf aufmerksam, daß bei dieser Operation auch Vanadate zu niedrigeren Oxydationsstufen reduziert werden und dann ebenfalls nicht mehr auf Anilin einwirken, wodurch ein zu niedriger Vanadinwert vorgetäuscht werden kann. Der Verfasser hält das Verfahren in Gegenwart der genannten Oxydantien für völlig unverwendbar.

Von der Möglichkeit, verschiedene Vanadinoxide auf potentiometrischem Wege gesondert zu bestimmen, machen W. E. Lewensson und A. T. Kotschmarew⁴⁾ in der Gesteinsanalyse Gebrauch. Das Analysenmaterial wird mit Flußsäure + Schwefelsäure aufgeschlossen, um Chrom und Uran (als Hexafluoride) zu verflüchtigen. Die anschließende potentiometrische Bestimmung des Oxydes V_2O_3 baut sich auf den Untersuchungen von K. G. Gustavson und C. M. Knudson⁵⁾ auf (nach denen bei Gegenwart von zweiwertigem Eisen und beim Titrieren in der Kälte ein und derselbe Potentialsprung gleichzeitig die Oxydation VIII $\rightarrow$ VIV und FeII $\rightarrow$ FeIII anzeigt). Zur Ausschaltung des Eisens setzen die Verfasser der Lösung vor dem Titrieren eine bestimmte Menge vierwertigen Urans zu, das nun seinerseits mit dem zu bestimmenden Vanadin gemeinsam oxydiert wird, während die Oxydation des Eisens in einem solchen Gemisch von Vanadin, Eisen und Uran nach dem Vorgang (VIII + UIV) $\rightarrow$ (VIV + UVI) getrennt verläuft. Der Permanganatverbrauch zwischen den zwei in Frage kommenden Potentialsprüngen liefert also die Summe VIII + UIV. Da die zugegebene Uranmenge bekannt ist, folgt hieraus unmittelbar der Gehalt an V_2O_3 . (Der zur Berichterstattung zur Verfügung stehende Auszug läßt nicht

¹⁾ Mikrochemie 18, 154 (1935); vgl. diese Ztschrft. 109, 209 (1937). —

²⁾ Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. (russ.) 61, 1051 (1929); vgl. auch diese Ztschrft. 82, 470 (1930). — ³⁾ Mikrochemie 20, 161 (1936). — ⁴⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 8, 1291 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1769 (1936). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. 64, 343 (1924); hierzu vgl. auch Erich Müller und A. Flath, diese Ztschrft. 64, 343 (1924).

erkennen, ob ein besonderer Vorteil gegenüber dem Verfahren von Erich Müller und A. Flath¹⁾ besteht, die einen deutlichen, nur die Vanadinoxidation anzeigenden, von Eisen dagegen unbeeinflussten Potentialsprung allein durch Titrieren bei 80° erhalten. R. K.)

R. Klockmann.

Uran. F. M. Schemjakin, W. W. Adamowitsch und N. P. Pawlowa²⁾ bestimmen sowohl Vanadin als auch Uran gravimetrisch durch Fällen mittels Ammoniumbenzoats. Zur Uranbestimmung werden je Kubikzentimeter 0,05 n-Uranylösung 3,5—4 ccm 0,05 n-Ammoniumbenzoatlösung angewendet. Die Benzoatlösung wird zum Sieden erhitzt, mit 1 ccm 10%iger Ammoniaklösung versetzt und langsam zu der gleichfalls siedenden Uranylösung hinzugegeben. Man läßt die Fällung absitzen (wozu etwa 2 Min. genügen), filtriert durch ein Blaubandfilter, wäscht den Niederschlag mit 2%iger ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung aus, verascht das Filter und glüht zu Uranoxyduloxyd. Auch die entsprechende Anwendung des Benzoatverfahrens zur Vanadinbestimmung in einer Aluminium-Vanadin-Legierung hat zu befriedigenden Ergebnissen geführt.

R. Klockmann.

Über den Einfluß des p_H -Wertes auf die Fällung von Cadmium, Wolfram und Uran mit 8-Oxychinolin berichtet H. R. Fleck³⁾ in Fortführung früherer Untersuchungen auf dem gleichen Gebiet⁴⁾. Zur quantitativen Abscheidung der genannten Metalle ist die Einhaltung bestimmter p_H -Grenzen erforderlich. Zu diesem Zweck empfiehlt es sich, die Fällung in einem konstanten Volumen Ammoniumacetatlösung vorzunehmen, die mit bestimmten Mengen Eisessig bzw. Natronlauge auf den erforderlichen günstigen p_H -Wert gebracht wird. Die p_H -Intervalle, in denen

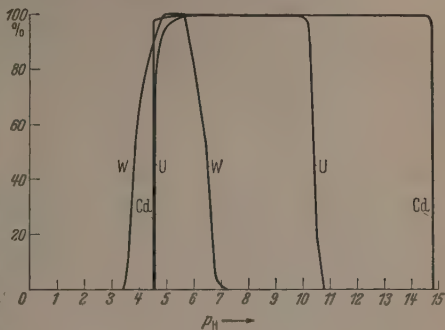


Abb. 5.

quantitative Fällung erzielt wird, ergeben sich aus Abb. 5⁵⁾, die kaum einer weiteren Erläuterung bedarf. Sie erstrecken sich, wie ersichtlich, bei Cadmium von etwa 5,7 bis in das sehr stark alkalische Gebiet jenseits 14,5, bei Wolfram dagegen nur etwa von 5 bis 5,6 bei Uran praktisch von 6 bis 9,5⁶⁾. **Arbeitsvorschrift:** Die neutrale Lösung des

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 1129 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1986 (1937). — ³⁾ Analyst 62, 378 (1937). —

⁴⁾ H. R. Fleck und A. M. Ward, Analyst 58, 388 (1933); vgl. diese Zeitschrift 104, 221 (1936). — ⁵⁾ Nach Zahlen der Originalarbeit. — ⁶⁾ Der Verfasser gibt für Cadmium genau 5,66–14,58, für Wolfram 4,95–5,65, für Uran 5,71–9,81 an. (Der hierdurch zum Ausdruck gebrachte Einfluß der 2. Dezimalstelle muß zweifellos überraschen. R. Kl.)

Metalls wird mit Wasser auf (110 — a) *ccm* verdünnt, wobei a die in nachstehender Tabelle angegebene Säure- oder Alkalimenge bedeutet, die unter den weiterhin genannten Arbeitsbedingungen zur Erzielung eines gewünschten p_H -Wertes erforderlich ist.

Zusatz von a <i>ccm</i> Säure oder Lauge	Ergibt einen p_H -Wert von ungefähr
a = 20 <i>ccm</i> Eisessig	3,6
10 " "	4,1
5 " "	4,4
4 " "	4,5
3 " "	4,6
2 " "	4,7
1 " "	4,8
(Lösung ohne Zusatz)	4,9
a = 5 <i>ccm</i> n-Natronlauge	5,6
10 " "	6,3
15 " "	7,4
20 " "	8,3
30 " "	8,9
40 " "	9,4
50 " "	9,8
60 " "	11,6
80 " "	12,3
100 " "	13,2

Getrennt hiervon wird die Mischung aus 25 *ccm* 20%iger Ammoniumacetatlösung, 10 *ccm* 2%iger Oxinlösung in n-Essigsäure und der erforderlichen Säure- oder Alkalimenge a in einem Becherglas zum Sieden erhitzt und unter beständigem Rühren in dünnem Strahl zur Analysenlösung gegeben. Die Reaktionsflüssigkeit wird bei bedecktem Gefäß auf einer Heizplatte 5 Min. im gelinden Sieden gehalten und dann durch einen Glasfiliertiegel G 3 filtriert. Der Niederschlag wird mit 250 *ccm* in kleinen Anteilen hinzugegebenem siedenden Wasser ausgewaschen und bei Wolfram und Uran unter Oxalsäure zu konstantem Gewicht verglüht. In diesen Fällen wird als Wolframtrioxyd bzw. Uranoxyduloxyd ausgewogen. Cadmium, das sich nicht gewichtsanalytisch bestimmen läßt, erfordert ein Auflösen des Cadmiumoxinat-Niederschlages in Salzsäure, Auffangen der salzsauren Lösung und anschließende bromometrische Titration des Oxychinolins. Nach Analysenbeispielen des Verfassers konnte Cadmium bei Zusätzen von 5 *ccm* n- bis 100 *ccm* 5 n-Natronlauge, Wolfram bei Zusätzen bis zu 10 *ccm* n-Essigsäure oder bis zu 4 *ccm* n-Natronlauge, Uran bei Zusätzen von 5—30 *ccm* n-Natronlauge quantitativ gefällt werden. Die stark verschiedenen Intervalle ermöglichen die Trennung von Wolfram und Uran, Wolfram und Cadmium sowie von

Uran und Cadmium. Für die Trennung Uran-Molybdän wird folgende Vorschrift angegeben: 80 ccm der wäßrigen, Molybdän, Uran und 5 g Ammoniumacetat enthaltenden Lösung werden zum Sieden erhitzt und mit 7 ccm Eisessig und 10 ccm 2%iger Lösung von Oxin in n-Essigsäure versetzt. Die Mischung wird 5 Min. im Sieden gehalten, zur Abtrennung des Molybdänniederschlags filtriert und wiederum in siedendem Zustand mit 10 ccm 2%iger Oxinlösung und 30 ccm 5 n-Natronlauge versetzt, wobei der Uran-Oxin-Komplex ausfällt. Jeder der beiden Niederschläge wird mit 200 ccm siedendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Analysengenauigkeit: Bei etwa 100 mg Gesamteinwage (Uran + Molybdän) und einem zwischen 1:5 und 4:1 wechselnden Verhältnis Uran:Molybdän wurden für Uran Fehler von höchstens 0,4%, für Molybdän von höchstens 0,25% beobachtet.

R. Klockmann.

Vanadin, Chrom und Molybdän in Silicatgesteinen. Für diese Art von Analysen, die gelegentlich zur Klärung von Fragen der Elementverteilung von Wichtigkeit sein können, teilt E. B. Sandell¹⁾ eine sehr genaue Arbeitsvorschrift mit, in der speziell bei der Vanadinbestimmung ein neuer Weg beschritten wird. Das angegebene, durchweg colorimetrische Verfahren wird als einfacher und schneller als die ältere Vorschrift von W. F. Hillebrand²⁾ bezeichnet. Einwagen von 1 g reichen aus, um gleichzeitig Gehalte bis herunter zu 0,001% Vanadin, 0,001% Chrom und 0,0001% Molybdän zu bestimmen.

a) *Grundsätzliches.* Die aus einem gewöhnlichen Sodaaufschluß sich ergebende Lösung enthält die genannten Elemente als Chromat, Vanadat und Wolframat. Chrom wird bei Gehalten von über 0,01—0,02% unmittelbar als Chromat colorimetriert, kleinere Mengen werden gegebenenfalls nach der im folgenden beschriebenen Abtrennung des Vanadins mittels Diphenylcarbazids bestimmt. Zur Vanadinbestimmung wird ein aliquoter Teil der Lösung mit Oxinacetat versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt, in das die entstehende Vanadin-Oxinverbindung übergeht (während Chromat nicht mit Oxin reagiert). Die Chloroformauszüge verdampft man zur Trockne, den Rückstand führt man durch Schmelzen mit Natriumcarbonat wiederum in Vanadat über, dessen wäßrige Lösung auf Zugabe von Phosphorwolframsäure eine kräftig gelbe bis orangerote, colorimetrisch verwertbare Färbung annimmt (Bildung von Phosphorwolframvanadat). Die Molybdänbestimmung erfolgt in einem weiteren aliquoten Teil mittels der Kaliumrhodanid-Zinnchlorür-Reaktion; zum colorimetrischen Vergleich wird die entstehende Färbung in Äther aufgenommen.

b) *Einzelheiten des Verfahrens.* Wie bereits erwähnt, liegt die wesentlichste Neuerung gegenüber früheren Methoden in der Bestimmung des Vanadins, so daß auf einige der zahlreichen Einzelangaben der Originalarbeit etwas ausführlicher eingegangen sei. Erste Versuche des Ver-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 336 (1936). — ²⁾ Americ. Journ. Science [4] 6, 209 (1898); U. S. Geol. Survey, Bull. 167, 49 (1900); siehe auch W. H. Hillebrand, The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks, S. 184 (1919).

fassers, eine direkte colorimetrische Bestimmung auf der Reaktion mit 8-Oxychinolin¹⁾ aufzubauen, führten nicht zum Ziel, da unter den vorliegenden Analysenbedingungen stets auch Eisen unter Bildung einer ebenfalls starken, und zwar grünen Färbung reagiert, und sich keine Möglichkeit finden ließ, diese Eisenreaktion zu unterdrücken, ohne gleichzeitig auch die Reaktion des Vanadins zu stören. Infolgedessen konnte allein der nunmehr gewählte Weg in Frage kommen (siehe hierzu den unter a skizzierten Gang des Verfahrens), mittels Oxins und Chloroforms nur eine Abtrennung und Anreicherung des Vanadins herbeizuführen, während zur Bestimmung selbst ein Reagens gewählt werden mußte, das auf Spuren von Eisen nicht anspricht. Die Chloroformextraktion des Vanadin-Oxin-Komplexes verläuft optimal bei einem p_H -Wert, der etwa den Umschlagsgebieten von Methylorange oder Bromkresolgrün entspricht. Neutralsalze, Silicium, Aluminium, Phosphat, Arsenat, Fluorid, Chlorid, Borat oder Chromat, wenigstens in Mengen, wie sie aus dem Gesteinsaufschluß stammen, stören nicht. Dreiwertiges Eisen, sechswertiges Molybdän in kleiner Menge und Uran gehen mit dem Vanadin in den Chloroformauszug über. Wolfram erzeugt mit Oxin einen in Chloroform nahezu unlöslichen Niederschlag, der sich an der Berührungsfläche beider Schichten ansammelt. Die vom Verfasser als eigentliches Farbreagens vorgeschlagene Phosphorwolframsäure²⁾ gestattet noch Mengen von 2 γ Vanadin/10 *ccm* zu erfassen. Zweckmäßig wird hierzu die neutrale oder schwach saure Analysenlösung nacheinander mit 85%-iger Phosphorsäure und mit Natriumwolframat versetzt. Die günstigsten Reagensmengen sind aus der weiter unten angegebenen Arbeitsvorschrift zu entnehmen. Die Reaktionsfärbung entsteht augenblicklich und ändert sich beim Stehen nicht, so daß mit haltbaren Vergleichsfärbungen — am besten in Form einer colorimetrischen Titration — gearbeitet werden kann. Genauigkeit: Bei Analysenmengen von durchschnittlich etwa 0,025 *mg* Vanadin und hohen Überschüssen an Sulfat, Chlorid, Aluminium, Eisen, Molybdän, Arsen usw. zeigt eine Reihe von Belegzahlen Abweichungen im Betrage weniger Tausendstel Milligramm. Etwa die gleiche Genauigkeit wird für Gesteinsproben angegeben, die mit bekannten Vanadinnengen versetzt worden waren. Das Verfahren erscheint brauchbar bei V_2O_5 -Gehalten zwischen 0,001 und 0,1%. Zur annähernden Ermittlung des Vanadinegehalts bei offensichtlicher Abwesenheit größerer Mengen Chrom kann die Farbreaktion übrigens auch ohne die erste Abtrennung mit Oxin und Chloroform durchgeführt werden. Für genaue Bestimmungen ist eine vorherige Abtrennung stets erforderlich.

Zur Chrombestimmung ist bei geringen Gehalten zweckmäßig die Farbreaktion mit Diphenylcarbazon³⁾ anzuwenden, die eine befriedigend genaue Bestimmung ermöglicht. Die Färbung folgt dem Lambert-Beerschen Gesetz und ist unter richtigen Bedingungen praktisch genügend beständig. Von Wichtigkeit ist der Säuregrad der

¹⁾ R. Montequi und M. Gallego, vgl. diese Ztschrft. 102, 360 (1935).

— ²⁾ A. P. Winogradow, vgl. diese Ztschrft. 98, 143 (1934). — ³⁾ P. Cazeneuve, vgl. diese Ztschrft. 41, 568 (1902).

Lösung. Ist dieser zu niedrig, erreicht die Reaktionsfärbung nur schwer ihren Maximalwert, in zu stark sauren Lösungen dagegen tritt zu schnelles Verblässen der Farbe ein. Günstig ist 0,2 n-Säurekonzentration. Natriumsulfat ist selbst in 5%iger Lösung ohne Einfluß auf Farbton und Farbstärke. Fünfwertiges Vanadin stört durch eigene gelbe Reaktionsfärbung mit Diphenylcarbazid und muß, wie vorstehend beschrieben, zunächst mit Oxin-Chloroform entfernt werden. Eine Abtrennung des Vanadins erübrigt sich jedoch, falls der Gehalt an V_2O_5 den an Cr_2O_3 nicht übersteigt. Erreichbare Genauigkeit: etwa $\pm 10\%$ Schwankungsbreite gegenüber dem Sollwert.

Die geringen Molybdängehalte der Silicatgesteine erfordern eine besonders empfindliche Reaktion. Der Xanthogenatmethode gegenüber erweist sich die Rhodanid-Zinnchlorürmethode überlegen. Sie ist brauchbar für Molybdängehalte von 0,01—0,0001% MoO_3 . Erreichbare Genauigkeit: etwa $\pm 10\%$ Schwankungsbreite gegenüber dem Sollwert.

c) *Arbeitsvorschrift.* 1 g der feinstgepulverten Probe wird im Platintiegel mit 4—5 Teilen reinstem wasserfreien Natriumcarbonat gemischt, der Tiegelinhalt geschmolzen und bei bedecktem Tiegel 20—30 Min. oder, bei größeren Gehalten an Chromit oder Magnetit, noch länger auf voller Temperatur eines Mékerbrenners gehalten. Nach dem Abkühlen des Tiegels wird der Schmelzkuchen durch Erwärmen mit einigen Kubikzentimetern Wasser gelöst, unter Nachspülen mit heißem Wasser in ein kleines Becherglas gebracht, in das weiterhin 2—5 Tropfen Alkohol zur Reduktion des Manganats und 30—40 ccm Wasser gegeben werden. Das Becherglas wird zur Auflösung des Schmelzkuchens auf dem Dampfbad erhitzt; der Zerfall der festen Brocken ist zweckmäßig durch Zerdrücken und Reiben zu beschleunigen. Die unlöslichen Anteile werden dann durch ein mit 20%iger Natriumcarbonatlösung vorgewaschenes Filter abfiltriert. Zum Auswaschen dient 1%ige Natriumcarbonatlösung. Filtrat und Waschflüssigkeit werden in einem 100 ccm-Meßkölbchen zur Marke aufgefüllt. Zur Vanadinbestimmung versetzt man 10—25 ccm davon in einem Erlenmeyerkolben mit Methylorange und darauf aus einer Bürette vorsichtig bis zum Farbumschlag des Indikators mit 4 n-Schwefelsäure. Nun wird die Flüssigkeit in einen kleinen Scheidetrichter gebracht, mit 2 ccm reinstem Chloroform und mit 0,1 ccm Oxinlösung (2,5 g 8-Oxychinolin in 100 ccm 2 n-Essigsäure) versetzt, 1 Min. lang durchgeschüttelt, die scharfe Trennung der Schichten abgewartet und das Chloroform in einen Platintiegel abgelassen. Das Trichterrohr wird mit einem weiteren Kubikzentimeter Chloroform nachgewaschen und die gesamte Ausschüttelung mit Chloroform + Oxinlösung noch zweimal wiederholt. Der letzte Chloroformauszug soll höchstens eine durch das Oxin selbst verursachte schwache gelbliche Färbung besitzen. Die vereinigten Chloroformmengen dunstet man nach Zusatz von 100 mg wasserfreiem Natriumcarbonat bei niedriger Temperatur ab, verglüht darauf die organische Substanz, löst den Rückstand in 3—4 ccm Wasser und spült mit einigen weiteren Kubikzentimetern Wasser in ein geeignetes zylindrisches Colorimeterrohr über. Das Gesamtvolumen in diesem Rohr

beträgt etwa 8—10 *ccm*. In ein zweites, genau gleiches Colorimeterrohr werden 100 *mg* Natriumcarbonat und eine Wassermenge gegeben, die um ein paar Kubikzentimeter kleiner ist als die Analysenprobe im ersten Rohr. Der Inhalt beider Rohre wird nun der Reihe nach mit 1 *ccm* 4 n-Schwefelsäure, 0,1 *ccm* 85%iger Phosphorsäure und 0,2 *ccm* Natriumwolframatlösung [5 *g* $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (analysenrein) in 100 *ccm* Wasser], sodann das zweite Colorimeterrohr allein aus einer Bürette so lange mit bekannter Vanadinlösung versetzt, bis die Farbtöne in beiden Rohren bei axialer Beobachtung gegen einen weißen Untergrund gleich erscheinen. Der Unterschied in der Höhe der Füllungen wird bei Annäherung an den colorimetrischen Endpunkt durch Auffüllen mit Wasser ausgeglichen. Die erforderliche Vergleichsvanadinlösung ist durch Verdünnen einer stärkeren Alkalinanadatlösung auf einen Gehalt von etwa 10 $\gamma \text{V}_2\text{O}_3/\text{ccm}$ hergestellt: zur genauen Einstellung ist die stärkere Stammlösung in üblicher Weise nach Reduktion mittels schwefliger Säure mit Permanganat zu titrieren. Zur Chrombestimmung mittels Diphenylcarbazids werden 10 *ccm* der vom Aufschluß stammenden Lösung in einem kleinen Scheidetrichter ohne Anwendung eines Indikators mit der zur Neutralisation erforderlichen Menge an 4 n-Schwefelsäure versetzt, die man bereits von der oben beschriebenen Vanadinbestimmung her kennt oder in einem parallelen Blindversuch ermittelt. Man fügt weiterhin 0,1 *ccm* 2,5%ige Oxinlösung in 2 n-Essigsäure hinzu und extrahiert so oft mit jeweils 2 *ccm* Chloroform, bis der Auszug farblos ist, mindestens jedoch 3mal. Zur Entfernung der letzten Anteile Chloroform wird durch ein kleines, feuchtes Filter in ein 25 *ccm*-Meßkölbchen filtriert, wobei die gesamte Flüssigkeitsmenge ein Volumen von 20 *ccm* nicht übersteigen soll. Hierzu wird die Mischung aus 1 *ccm* Diphenylcarbazidlösung (50 *mg* Diphenylcarbazid, in 10 *ccm* analysenreinem Aceton gelöst, mit 10 *ccm* Wasser verdünnt), 1 *ccm* 6 n-Schwefelsäure und 2—3 *ccm* Wasser gegeben, die Flüssigkeit durchgemischt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und im Colorimeter mit geeigneten Standardfarbstufen verglichen. Bei Chromgehalten unter 0,002—0,003% empfiehlt es sich, die Bestimmung in Form einer colorimetrischen Titration, wie bei Vanadin beschrieben, auszuführen.

Die Molybdänbestimmung wird mit 50 *ccm* der ursprünglichen Lösung durchgeführt. Zu dieser werden in einem Scheidetrichter langsam 8 *ccm* konz. Salzsäure gegeben, die Flüssigkeit wird zum Austreiben überschüssiger Kohlensäure geschüttelt, auf 20° abgekühlt, mit 3 *ccm* 5%iger Kaliumrhodanidlösung und nach dem Mischen weiterhin mit 3 *ccm* Zinnchlorürlösung versetzt und nach abermaligem Durchmischen 30—45 Sek. stehen gelassen (Zinnchlorürlösung: 10 *g* $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in 100 *ccm* Salzsäure 1:10; zum Gebrauch frisch anzusetzen). Die Reaktionsmischung wird nun im gleichen Scheidetrichter mit 6—7 *ccm* analysenreinem Äther¹⁾ $\frac{1}{2}$ Min. lang heftig geschüttelt und nach der Trennung der

¹⁾ Sämtlicher zu dieser Molybdänbestimmung verwendeter Äther ist mit einer Mischung aus gleichen Teilen Kaliumrhodanid- und Zinnchlorürlösung durchzuschütteln.

Schichten die wäßrige Lösung in ein Becherglas, die ätherische in ein geeignetes Colorimeterrohr entleert. Die wäßrige Lösung wird in den Scheidetrichter zurückgebracht, nochmals mit 2—3 *ccm* Äther durchgeschüttelt und dieses Extrahieren so oft wiederholt, bis die ätherischen Auszüge völlig farblos geworden sind, was gewöhnlich bei der zweiten oder dritten Ausschüttelung der Fall zu sein pflegt. Der Farbvergleich wird zweckmäßig wieder in Form einer colorimetrischen Titration ausgeführt, bei der in ein zweites, mit Äther gefülltes Colorimeterrohr aus einer Mikrobürette bekannte Mengen ätherischer Molybdänrhodanidlösung bestimmten Gehaltes bis zur Farbgleichheit mit der Analyse gegeben werden. Die Molybdänrhodanidlösung wird in der Weise hergestellt, daß 5 *ccm* Ammoniummolybdatlösung mit einem Gehalt von 50 γ MoO_3/ccm und 50 *ccm* 5%ige Natriumcarbonatlösung im Scheidetrichter vorsichtig mit 8 *ccm* konz. Salzsäure versetzt, geschüttelt, auf 20° abgekühlt, nunmehr nacheinander mit je 3 *ccm* der genannten Kaliumrhodanid- und Zinnchlorürlösung versetzt, wieder durchgemischt und nach 30—45 Sek. zunächst mit 10 *ccm*, dann bis zur Farblosigkeit des Auszuges mit Anteilen von 5 *ccm* Äther ausgeschüttelt werden. Die in einem 25 *ccm*-Meßkölbchen gesammelten Äthermengen werden zur Marke aufgefüllt; 1 *ccm* entspricht 10 γ Molybdäntrioxyd; die Lösung ist höchstens 1 Tag haltbar.

R. Klockmann.

Mikro-Mineralanalyse. R. Dworzak und A. Friedrich-Liebenberg¹⁾ bearbeiteten die Summenbestimmung der Alkalien und die mikrogravimetrische Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat. Die Untersuchungsergebnisse werden in der Mikroanalyse von Mineralwässern verwertet.

I. Summenbestimmung der Alkalien (mit Ausnahme von Rubidium und Caesium). A. Natrium und Kalium könnten einzeln oder in Gemischen mikroanalytisch als Chloride bestimmt werden, wenn diese vor der Auswage auf 200° erhitzt werden. Lithiumchlorid oder lithiumchloridreiche Gemische lassen sich wegen ihrer Hygroskopizität nicht mikroanalytisch bestimmen. Zur Bestimmung der Alkalien als Sulfate, also vor allem in lithiumreichen Salzgemischen, wird das als Chlorid vorliegende Salz in einem gewogenen dünnwandigen Platintiegel zweimal mit insgesamt einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht. Dann wird im elektrischen Ofen bei rund 700° 45—60 Min. lang geglüht, rasch an der Luft auf dem Kupferblock erkalten gelassen und gewogen. — B. Die Mikrobestimmung der Alkalisumme in Mineralwässern erfordert etwa 6 Std. Man verwendet für Reagenzien usw. redestilliertes Wasser. 5 *ccm* Mineralwasser werden in einen Platintiegel pipettiert; die Kieselsäure wird durch Abrauchen mit konzentrierter Salzsäure abgeschieden. Unterdessen wird im elektrischen Ofen frisch geglühtes Calciumoxyd in einer Platinschale von 8 *cm* Durchmesser mit ungefähr 10 *ccm* Wasser verrührt. Die Calciumoxydmenge (im vorliegenden Beispiel 0,14 *g*) ist so zu wählen, daß sie zur Fällung aller Begleit-Ionen aus-

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 168 (1937).

reicht und daß ein Überschuß von fast gesättigtem Kalkwasser zurückbleibt. Der Abdampfrückstand der Probe wird mit 3–4 *ccm* Wasser versetzt und die Lösung durch ein Emich-Platinfilterstäbchen¹⁾ direkt in die Kalkmilch gebracht. Die vereinigte Flüssigkeit wird etwa 20–30 Min. gekocht. Nun wird in eine andere Platinschale filtriert, in der das Calcium mit ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung gefällt wird. Die nach der Fällung verbleibende Lösung wird in eine Platinschale übergesaugt, darin eingedampft und der Rückstand von Ammoniumsalzen befreit. Nach Aufnehmen mit Wasser wird mit wenig Ammoniumoxalat gefällt. Der Rückstand des nun erhaltenen Filtrates wird in einer Platinschale von den Ammoniumsalzen befreit und mit Wasser aufgenommen. Nach Filtrieren in einen gewogenen Platintiegel und Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure wird die Lösung auf dem Wasserbad eingedampft; weiter wird sinngemäß so vorgegangen, wie zur Bestimmung der Alkalien als Sulfate. Der gesondert bestimmte Alkaliengehalt des verwendeten Calciumhydroxyds wird vom Resultat abgezogen.

II. Zur mikrogravimetrischen Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat²⁾ verwenden Dworzak und Friedrich-Liebenberg das wäßrig-alkoholische Fällungsreagens von E. Kahane³⁾. Zu seiner Bereitung sind absolut natriumfreie Reagenzien unnötig. Ein durch Belichtung grünlich gewordenes Reagens ist zu verwerfen. Als Ergebnis gründlicher kritischer Untersuchungen wird A. eine Vorschrift für die Fällung des Tripelsalzes in reinen Natriumsalzlösungen angeben. Die Fällung ist nicht in direktem Sonnenlicht vorzunehmen, und die Gefäße sind zum Absitzen des Niederschlages unter einen für Sonnenlicht undurchlässigen Behälter zu stellen. Als geeignete Reagensmenge wendet man das 7–8fache Volumen des auf Natrium- bzw. Uranylacetat berechneten Volumens an, jedoch wenigstens das doppelte Volumen der Probelösung. Die günstigste Konzentration der Probelösung liegt zwischen 0,3 und 0,025 *mg* Natrium/*ccm*. Ist die Natriummenge ganz unbekannt, so empfiehlt es sich, sie durch einen Vorversuch mit größerem Reagensüberschuß annähernd zu ermitteln. Ausführung: Die Probelösung wird mit einer Mikrobürette in einen vorher auf der Mikrowaage und mit Verschuß auch auf der Makrowaage gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher eingemessen; nach Verschuß wird neuerlich auf der Makrowaage gewogen. Die Lösung wird auf die günstigste Konzentration eingeeengt, was am besten auf dem Mikrowasserbad von W. Reich-Rohrwig unter Saugen von staubfreier Luft über die Flüssigkeit erfolgt. Mit der restlichen Flüssigkeit wird die an der Becherwand auskristallisierte Substanz wieder gelöst. Die Fällung wird mit der oben angegebenen Reagensmenge vorgenommen und der Niederschlag etwa 16 Stdn. stehen gelassen. Dann wird filtriert, zweimal mit Reagens und 4–5mal mit insgesamt etwa 3 *ccm* Alkohol gewaschen, bei 110° etwa 1 Stde. getrocknet und nach dem Erkalten auf der Mikrowaage gewogen. Zur Berechnung wird der Faktor 0,015 von Kahane verwendet.

¹⁾ Mit solchen filtriert man auch im folgenden. — ²⁾ A. Blanchetière, vgl. diese Ztschrft. 65, 78 (1925). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 86, 326 (1931).

B. Störung der Tripelacetatfällung durch verschiedene Begleit-Ionen bei einem Natriumgehalt von 0,3—0,025 mg/ccm. 1 Teil Natrium läßt sich noch neben 2 Teilen Kalium befriedigend bestimmen, wenn man nicht in zu hohen Konzentrationen arbeitet. Lithium: Ziemlich brauchbare Werte sind nur noch bei einem Verhältnis von 1 Teil Natrium:1 Teil Lithium zu erhalten. Es geht aus den im Original enthaltenen Mikrokrystallbildern hervor, daß man durch Mikroskopieren eines bei einer Analyse erhaltenen Natriumtripelsalzniederschlags sofort erkennt, ob das Lithiumsalz mit ausgefallen ist. Sind Calcium, Barium oder Eisen anwesend, so erhält man brauchbare Werte bei folgenden Verhältniszahlen: Na:Ca (Ba) = 1:11; Na:Fe = 1:1. Beträgt der Gehalt an Phosphat-Ion 10% der Natriummenge, so wird das Resultat nicht merklich beeinflusst. Kieselsäure: Bei einem Verhältnis von Na:SiO₂ = 1:8,5 sind die Resultate noch sehr gut. Die angeführten Verhältniszahlen dürften bei natürlichen Mineralwässern kaum überschritten werden. Nach F. Hecht ist die Natriumbestimmung auch noch bei ungünstigeren Verhältnissen als bei den angegebenen genau, wenn man den gewogenen Niederschlag in verdünnter Salzsäure löst und mit der nun genau bekannten Reagensmenge wieder ausfällt.

C. Zur direkten Natriumbestimmung in Mineralwässern sind meist nur Bruchteile eines Kubikzentimeters der Wasserprobe nötig. Die angeführten Gewichtsverhältnisse von Kalium, Lithium und Phosphorsäure zu Natrium dürfen nicht überschritten werden; ferner stört ein zu hoher Gipsgehalt. Sollte sich letztere Störung durch Verdünnung des Wassers nicht beseitigen lassen, so entfernt man das Sulfat durch einen geringen Überschuß an Bariumchloridlösung; man fällt das Natrium direkt im Filtrat. Unzulässige Phosphorsäuremengen (sehr selten!) werden durch Ausfällen mit Bariumchloridlösung und Ammoniak entfernt. Analysenbeispiele: „Thalheimer Schloßbrunn“ wird 3fach, „Emser Kränchen“ 10fach verdünnt. Je 1 ccm dieser Lösungen wird in den gewogenen Filterbecher eingemessen und auch gewogen. Die Lösungen werden mit je 2 ccm Magnesium-Uranylacetatreagens versetzt und 16 Stdn. stehen gelassen. Dann geht man sinngemäß wie unter II, A vor.

Zur Mikroprüfung von säureunlöslichen Silicaten auf Eisenoxydul und -oxyd bringt O. Hackl¹⁾ die Mischung von Probe, Schwefelsäure und Flußsäure in einen Mikro-Platintiegel. Dieser wird mit aufgesetztem Deckel in ein Drahtgestellchen gesetzt, das auf den Boden eines Makro-Rosetiegels gestellt wird. Der letztere enthält einige Siedesteinchen und ist bis zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ der Höhe mit Wasser gefüllt. Der Mikro- tiegel befindet sich etwas oberhalb des Wasserspiegels. Man leitet durch den Deckel des Rosetiegels Kohlendioxyd ein. Nach einiger Zeit wird der Deckel gehoben und das Kohlendioxyd durch ein Röhrchen direkt in den Mikrotiegel eingeleitet. Dieser wird dann zugedeckt und der Rosetiegel durch seinen Deckel weiter mit Kohlendioxyd gefüllt. Dann beginnt man vorsichtig mit kleinem Flämmchen zu erhitzen, das man

¹⁾ Mikrochemie 21, 224 (1937).

schon vorher so einstellt, daß das Wasser nicht zu stark kocht. Man läßt nach dem Aufschluß im Kohlendioxydstrom erkalten und prüft Teile der Lösung auf die Wertigkeitsstufen des Eisens. Die Rhodanidreaktion auf EisenIII läßt sich in bekannter Weise bei ausreichendem Borsäurezusatz auch neben Flußsäure ausführen. Auf EisenII prüft man am besten mit α , α' -Dipyridyl. Der Nachweis von EisenII neben EisenIII mittels eines Mikrotropfens sehr verdünnter Permanganatlösung im Vergleich mit einer Blindprobe ermöglicht unter festgelegten Reaktionsbedingungen auch eine Schätzung des relativen Gehaltes an EisenII. Das beschriebene Verfahren ist auch auf Gesteine anwendbar.

P. Haas.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

Elisabeth Drexler.

Anthranilsäure. Eine maßanalytische Bestimmung der Anthranilsäure und ihrer Salze schlagen H. Funk und M. Ditt¹⁾ vor. Im Gegensatz zu der Methode von A. R. Day und W. T. Taggart²⁾, bei der die Anthranilsäure 6 Atome Brom je Molekül verbraucht, wenn man sie in salzsaurer Lösung mit überschüssigem Brom etwa $\frac{1}{2}$ Stde. stehen läßt, fanden die Verfasser ein zugleich einfacheres und bequemerer Verfahren, bei dem 4 Atome Brom je Molekül verbraucht werden. Dabei wird die Anthranilsäure in etwa 4 n-Salzsäure gelöst und mit eingestellter Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung unter Verwendung einer Lösung von 0,2 g Indigocarmin und 0,2 g Styphninsäure in 100 ccm Wasser als Indikator bis zum Umschlag von Blau über Grün nach Gelb titriert ohne Rücksicht auf das ausfallende Bromierungsprodukt. Der dabei auftretende geringe Bromüberschuß wird durch sofortige Zugabe von 0,2 n-Kaliumjodidlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat bestimmt. Bei dieser Titration der Anthranilsäure darf die Salzsäurekonzentration nicht geringer sein als 1,5 n. 1 ccm 0,1 n-Kaliumbromatlösung entspricht 3,427 mg Anthranilsäure.

Diese Art der Bestimmung eignet sich auch für anthranilsäure Salze³⁾.

Eine andere quantitative Bestimmung der Anthranilsäure beschreiben L. N. Petrova und N. Nikolajew⁴⁾. Bei dieser Methode werden 0,2—0,3 g Anthranilsäure in heißem Wasser gelöst und unter Umrühren mit 20 ccm einer 0,5 n-Kupferacetatlösung versetzt, deren Titer zuvor jodometrisch bestimmt worden ist. Nach 5 Min. wird die Lösung auf $+10^0$ abgekühlt, der nun ausfallende Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Hierauf wird der Kupferüberschuß im gesamten Filtrat jodometrisch bestimmt. Elisabeth Drexler.

¹⁾ Chem. Ztg. **57**, 334 (1933). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. **20**, 545 (1928); vgl. diese Ztschrft. **78**, 227 (1929). — ³⁾ H. Funk und M. Ditt, diese Ztschrft. **91**, 332 (1933). — ⁴⁾ Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **8**, 933 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 515 (1936).

Über eine rasche Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters berichtet S. Sabetay¹⁾. Der Verfasser zeigt, daß sich der Anthranilsäuremethylester, der in verschiedenen wichtigen Ölen wie in Pomeranzenblüten-, Orangen-, Jasmin-, Orchideen- und anderen Ölen vorkommt, außer in Form von krystallisierten Verbindungen mit manchen organischen Reagenzien wie Pikrinsäure, Benzoessäure u. a. sehr leicht und einfach durch sein N-acetyliertes Derivat identifizieren läßt. Dieses wurde schon früher von H. Mehner²⁾ durch Einwirkung von kaltem Essigsäureanhydrid auf den Anthranilsäuremethylester und von E. und H. Erdmann³⁾ durch Erhitzen des Silbersalzes der N-acetylierten Anthranilsäure mit Methyljodid und Methylalkohol dargestellt, jedoch nicht zur Identifikation des Anthranilsäuremethylesters angewendet. Der Verfasser fand eine sehr gute und einfache Methode zur Herstellung dieser Substanz in der Einwirkung eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Pyridin, wie es von R. Delaby und S. Sabetay⁴⁾ zur Bestimmung bestimmter Alkohole angewendet wird, auf den Anthranilsäuremethylester. Der N-acetylierte Anthranilsäuremethylester eignet sich sehr gut zum Nachweis des Anthranilsäuremethylesters und läßt sich zu dem Zweck leicht und auch in kleinen Versuchsmengen auf folgende Art darstellen: Man erhitzt in einem Reagensglas im kochenden Wasserbad 5 Min. lang 4 Tropfen Anthranilsäuremethylester mit 12 Tropfen eines Gemisches von 1 Teil Essigsäureanhydrid und 2 Teilen Pyridin, fügt einige Kubikzentimeter Wasser hinzu und erhitzt weiterhin einige Minuten. Nach dem Erkalten fällt beim Reiben mit einem Glasstab der N-acetylierte Anthranilsäuremethylester aus, der nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol einen Schmelzpunkt von 99—100° zeigt (Schmelzpunkt des rein dargestellten Esters 100—101°).

Die Reaktion kann auch mit Essigsäureanhydrid allein ausgeführt werden.

Bezüglich der Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters in Neroli-Öl fand der Verfasser, daß ebenso gut wie die gebräuchliche Methode von A. Hesse und O. Zeitschel⁵⁾, die etwas umständlich ist und ziemlich viel Material erfordert, das Verfahren von S. Zeisel⁶⁾, bei dem nur 0,5–2 g erforderlich sind, angewendet werden kann, da im Neroli-Öl keine mit Jodwasserstoffsäure Jodalkyl bildende Substanzen enthalten sind. Eine Verfälschung des Öls mit Äthylalkohol würde allerdings bei der Zeiselschen Methode zu Fehlern führen; andererseits wäre bei einem Zusatz von synthetischem Anthranilsäuremethylester die Bestimmung nach dem Verfahren von Hesse und Zeitschel illusorisch. Elisabeth Drexler.

Essigsäure, Acetat. Zur Bestimmung der Essigsäure empfehlen M. Mugdan und J. Wimmer⁷⁾ folgendes Verfahren: In ein Reagenzrohr aus Jenaer Glas oder in ein entsprechendes Kupfergefäß wird 1 g Acetat

¹⁾ Ann. falsific. **28**, 478 (1935). — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. **64**, 70, 83 (1901). — ³⁾ D. R. P. 113942. — ⁴⁾ Bull. Soc. chim. de France (5) **2**, 1716 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **112**, 302 (1938). — ⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 296 (1901). — ⁶⁾ Siehe S. Sabetay, Documentat. sci. **3**, 248 (1934); C. L. Palfray, Documentat. sci. **4**, 1 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. **29**, 359 (1890). — ⁷⁾ Angew. Chem. **46**, 117 (1933).

eingewogen, dazu gibt man nun etwa 10 g Kaliumhydroxyd und 8 g Kupferoxyd und erhitzt das Gemisch in einem Ölbad $\frac{1}{4}$ Stde. auf 220—240°. Nach Beendigung der Reaktion wird die Schmelze unter Erwärmen in Wasser gelöst, die Lösung samt Kupferoxydulschlamm in einen 1 l-Meßkolben gespült, zur Marke aufgefüllt, ein Teil filtriert und zum Schluß in 100 ccm des Filtrates nach Ansäuern mit Schwefelsäure durch Titration mit 0,1 n-Permanganatlösung das in der Schmelze aus Acetat entstandene Oxalat bestimmt.

Soll freie hochprozentige Essigsäure bestimmt werden, so wird sie in einem eisgekühlten Reagensglas mit Kaliumhydroxyd und Kupferoxyd versetzt. Verdünntere Essigsäure wird zunächst mit Kaliumhydroxyd überneutralisiert und dann bis zur Entfernung des größten Teils des Wassers eingedampft. Darauf wird wie oben beschrieben weiterverfahren.

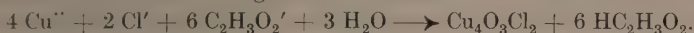
Bei Anwesenheit von Calciumverbindungen muß vor der Filtration bei der Schmelze entstandenes Calciumoxalat durch Kochen mit Kaliumcarbonat in wasserlösliches Kaliumoxalat übergeführt werden. Die Entfernung von etwa anwesendem Sulfid, das seinerseits mit Permanganat reagieren würde, gelingt durch Kochen der alkalischen filtrierten Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd. Ein Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd wird durch Zufügen einer Spur Silbersalz zerstört.

Bei dieser Essigsäurebestimmung stören anorganische Säuren nicht, auch nicht Ameisensäure, dagegen verschiedene organische Substanzen, z. B. die nächsthöheren Homologen der Essigsäure, ferner Glykolsäure, Weinsäure, Phenol, Zucker u. a. Bei Anwesenheit solcher Substanzen destilliert man zunächst die Essigsäure nebst etwa vorhandener Ameisensäure, Kohlensäure, Salzsäure und schwefliger Säure mit Phosphorsäure ab, bindet darauf die abdestillierten Säuren an Alkali und bestimmt nun die Essigsäure nach der oben beschriebenen Schmelzmethode.

Über die systematische Bestimmung von Acetat berichten L. J. Curtman und A. A. Polachek¹⁾. Die Verfasser zeigen, daß der Nachweis von Acetat mit einer Kupferchlorid-Kochsalzlösung sowohl der Bestimmung, die auf der Rotbraunfärbung durch Ferrichlorid beruht, als auch dem Nachweis durch den Geruch der beim Kochen einer angesäuerten Acetatlösung freiwerdenden Essigsäure überlegen ist. Bei dem Geruchsnachweis können noch 5 mg Acetat erfaßt werden; ein Vergleich zwischen der Ferrichlorid- und der Kupferchlorid-Natriumchloridmethode beim Nachweis von Acetat in der wie üblich zur systematischen Bestimmung von Anionen hergestellten und mit Calciumchlorid versetzten Soda-lösung ergab, daß mit der Ferrichloridmethode noch 7 mg Acetat, nach der Kupferchlorid-Natriumchloridmethode dagegen noch 2 mg nachgewiesen werden können. In reinen Acetatlösungen läßt sich nach der letzteren Methode mit Sicherheit noch 1 mg bestimmen; 0,5 mg machen sich nur noch durch eine schwache Trübung der Lösung bemerkbar, bei einem geringeren Gehalt an Acetat bleibt die Lösung klar.

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 153 (1936).

Die Reaktion wird von den Verfassern als eine Hydrolyse angesehen und verläuft wohl nach folgendem Schema:



Es zeigte sich, daß bei der Bestimmung verschiedene Säuren stören, weshalb die Verfasser folgenden Gang der Analyse vorschreiben: 30 *ccm* 0,5 m-Silbernitratlösung werden tropfenweise unter Schütteln mit der zu untersuchenden Sodalösung versetzt. Die entstehende Fällung, die alle Anionen außer F' , SO_4'' , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$, ClO_3' , NO_2' und NO_3 enthält, wird abfiltriert und gewaschen. Zu Filtrat samt Waschwasser werden zwecks Entfernung von überschüssigem Silber und Fluorid 5 *ccm* m-Calciumchloridlösung gegeben, der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden, wenn nötig, wieder mit 1 Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht und auf 5 *ccm* eingengt, darauf mit 1 Tropfen Phenolphthalein und vorsichtig tropfenweise bis zum Farbumschlag mit 0,2 m-Salzsäure versetzt. Nun wird 1 *ccm* 2 m-Kupferchlorid-Natriumchloridlösung hinzugefügt und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigt ein grasgrüner Niederschlag die Anwesenheit von Acetat an.

Bei diesem Verfahren ist folgendes zu beachten:

1. Etwa vorhandenes Chlorat muß durch Zugabe von 1 *ccm* 6 m-Kaliumnitritlösung zu Chlorid reduziert werden.
2. Anwesendes Nitrit muß durch Ansäuern und darauffolgendes Kochen mit überschüssiger Salpetersäure zersetzt werden.
3. Tartrat kann durch Überdestillieren der Essigsäure aus der angesäuerten Lösung und Auffangen in einer alkalischen Vorlage von dem Acetat getrennt werden.
4. Ebenso kann störendes Borat beseitigt werden mit dem einen Unterschied, daß vor der Destillation Natrium-Kaliumtartrat zugefügt werden muß, da dieses mit Borat einen nicht flüchtigen Komplex bildet.

Elisabeth Drexler.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Untersuchung von Bier und Bierrohstoffen. Y. Deux¹⁾ empfiehlt eine neue Alkoholbestimmungsmethode in Bier, die auf der Verwendung von Kaliumbichromat in schwefel- und phosphorsaurer Lösung unter Zugabe von Ferroammoniumsulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}]$ und Diphenylamin als Indikator beruht.

Mit der Bestimmung der flüchtigen Säuren in der Maische hat sich A. Schwedow²⁾ befaßt. Der Verfasser behandelt 100 *ccm* der

¹⁾ Petit Journ. Brasseur 44, 968 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 745 (1937). — ²⁾ Gärungs-Ind. (russ.) 12, 42 (1935); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1819 (1937).

vergorenen Maische nach Entfernung des Alkohols unter Zusatz von Methylviolett mit Salzsäure bis zum Umschlag nach Grün. Man verdünnt dann auf 300 *ccm* und destilliert. Die ersten 100 *ccm* Destillat werden nach Zusatz von 100 *ccm* Wasser nochmals destilliert. Zu 100 *ccm* Destillat setzt man wiederum 100 *ccm* Wasser und destilliert solange, bis 400 *ccm* Destillat erhalten werden. 100 *ccm* hiervon werden in Fraktionen von je 10 *ccm* destilliert, und zwar derart, daß in 40–45 Min. 100 *ccm* übergehen. Jede Fraktion wird gegen Phenolphthalein als Indikator mittels 0,1 n-Natronlauge titriert. Bis zu 70 *ccm* Destillat ist an flüchtiger Säure Essigsäure vorhanden. Zwischen 70⁰ und 90⁰ liegt Essig- + Buttersäure, zwischen 90⁰ und 100⁰ Buttersäure vor. Das Verhältnis Essigsäure zu Buttersäure ist gleich 3,24:1.

Der gleiche Verfasser¹⁾ hat sich auch mit der konduktometrischen Titration reifer Maische befaßt. Nach der Formel $R = R_0 + a(t - t_0)$, in der R die Leitfähigkeit der Lösung, R_0 , a und t_0 Konstanten sind, ändert sich die Leitfähigkeit der Maische und diejenige von 0,01 n-Salzsäure mit der Temperatur. Für 0,01 n-Salzsäure gilt die Gleichung:

$$10^{-7} \cdot R = 35557 + 582(t - 13,5^0).$$

Nach ausführlicher Besprechung früherer Arbeiten berichtet J. de Clerck²⁾ über eigene Versuche betreffend Trübungsmessung in Würzen und Bieren. Der Verfasser bestimmt die Trübungen nach Zusatz von 1% Zuckerulör, 1% Methylenblau, 0,2%₀₀ Methylrot, Melanoidin im Vergleich mit Melanoidin-Wasserlösungen. Auch der Einfluß der verschiedenen großen Innendurchmesser der Meßgeräte auf das Meßergebnis wird behandelt. Weiterhin wird über die Eignung des Pulfrich-Photometers berichtet, wobei darauf hingewiesen wird, daß durch dieses die durch die Absorption der Lichtstrahlen hervorgerufenen Fehler nicht ausgeschaltet werden.

A. Ssokolowski und S. Skubijewa³⁾ weisen darauf hin, daß die mittels Diastase bestimmten Stärkewerte in Kartoffelknollen und Korn stark von den Werten der Ewersmethode abweichen. Bei der Methode von E. Ewers⁴⁾ kann im übrigen die Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel durch Zinksulfat ersetzt werden.

Mit p_H -Messungen in gärender Bierwürze haben sich Albert Hansen und Aage Lund⁵⁾ befaßt. Zur Erzielung gleichmäßiger p_H -Werte müssen die Hefezellen durch Zentrifugieren oder Filtration mittels gut säurebehandelten, aschefreien Filtrierpapiers entfernt werden. Durch Einblasen von Luft oder Stickstoff unter Zusatz von geringen Mengen Octylalkohol zur Vermeidung des Schäumens entfernt man das Kohlendioxyd. Die Ablesung des p_H -Wertes soll 3–9 Min. nach dem Chinchidronzusatz zur Würze erfolgen. Die Platinelektrode ist nach Ansicht des Verfassers der Goldelektrode vorzuziehen.

¹⁾ Gärungs-Ind. (russ.) **12**, 40 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1819 (1937). — ²⁾ Bull. Ass. anciens Etudiants École supér. Brasserie **36**, 165 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1819 (1937). — ³⁾ Gärungs-Ind. (russ.) **12**, 37 (1935); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1819 (1937). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. **59**, 36, 203 (1920). — ⁵⁾ Wochenschrft. f. Brauerei **53**, 409 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2284 (1937).

Die verschiedenen Wasserbestimmungsmethoden in Gerste, Malz und Hopfen behandelt K. Schmorl¹⁾. Unter anderm beschreibt der Verfasser das Hygrophon der Mühlenchemie G. m. b. H. Das Meßprinzip beruht darauf, daß die Substanz zwischen die Beläge eines aufgeladenen Meßkondensators gebracht wird. Nach Entladung erfolgt automatisch Wiederaufladung. Mittels genügender Schaltung und mittels Verstärkerröhre werden im Kopfhörer Klopfzeichen erzeugt, deren Anzahl je Minute die Leitfähigkeit der Substanz und damit den Feuchtigkeitsgehalt charakterisiert.

Zur Bestimmung der Farbe von Karamelmalzen nimmt Th. Hajek²⁾ Stellung. Da die Farbe eines Karamelmalzes nicht als Qualitätsmerkmal angesprochen werden kann, und da außerdem die Bestimmungsmethoden davon abhängig sind, ob helle oder dunkle Malze vorliegen, schlägt der Verfasser vor, das Hauptgewicht bei der Untersuchung darauf zu legen, ob die Mitverwendung des Karamelmalzes eine tiefere Farbe der Malzwürze im Gefolge hat. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

Mit der Bestimmung des Aminosäurestickstoffes bei Brauereirohstoffen unter besonderer Berücksichtigung der colorimetrischen Methode von O. Folin³⁾ hat sich L. S. Walters⁴⁾ befaßt. Vergleichende Prüfungen zeigten, daß die Werte der Folinmethode mit denen der Methode von D. D. van Slyke⁵⁾ übereinstimmten. (Gegenüber der Methode von S. P. L. Sørensen⁶⁾ liegen die Werte jedoch 15–25% tiefer. Der Verfasser macht eingehende methodische Angaben.

R. Strohecker.

Untersuchung von Ölkuchen und Ölsamen. Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Proteinen in Ölkuchen empfiehlt S. S. Mirskaja⁷⁾. Danach werden 0,4–0,5 g gut zerkleinerter Ölkuchen im 150 ccm-Kjeldahlkolben mit 2 g Kaliumsulfat, 0,1 g Kupfersulfat und 8 ccm konz. Schwefelsäure vorsichtig verbrannt. Man setzt danach 50 ccm Wasser zu und verbindet dann den Kolben mittels eines in die Flüssigkeit hineinragenden T-Stückes mit einer Schwefelsäure-Waschflasche und mit einem für die Lauge bestimmten Tropftrichter. Als Vorlage dienen 25 ccm 0,1 n-Schwefelsäure unter Zusatz von Methylrot. Die Vorlage wird durch Wasser gekühlt. Man saugt Luft durch den Apparat, gibt dann in den Kjeldahlkolben 30 ccm 33%ige Natronlauge und destilliert das Ammoniak unter schwachem Saugen ab.

Zur Bestimmung des Gesamtfettes in den Ölsamen und Ölkuchen empfehlen P. S. Saitschenko und W. P. Rshechin⁸⁾ eine

¹⁾ Tages-Ztg. Brauerei **34**, 926 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2285 (1937). — ²⁾ Ztschrft. f. ges. Brauwesen **59**, 125 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3081 (1937). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. **66**, 203 (1925). — ⁴⁾ Journ. Inst. Brew. **43**, 44 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3081 (1937). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. **52**, 254 (1913). — ⁶⁾ Vgl. diese Ztschrft. **50**, 528 (1911). — ⁷⁾ Analysenmethoden Öl- u. Fett-Ind. (russ.) 1936, S. 99; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1832 (1937). — ⁸⁾ Analysenmethoden Öl- u. Fett-Ind. (russ.) 1936, S. 31; durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1832 (1937).

Digestionsrefraktometer-Methode, die auf der Zerteilung des zerkleinerten Gutes in verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Bestimmung des Fettgehaltes aus dem Brechungsindex der Petrolätherlösung beruht. Das Zerteilungsgefäß besteht aus einem Röhrchen von 18 cm Höhe, dessen erste 10 cm einen Durchmesser von 2,5 cm und dessen obere 8 cm einen solchen von 1,3 cm aufweisen. Der Gesamtinhalt beträgt 45 ccm. In das Gefäß gibt man 35 ccm Schwefelsäure (D 1,58) und 2 ccm Isoamylalkohol. Für Sonnenblumenkerne beträgt die Einwage 1 g bzw. bei ganzen Kernen 0,5—0,6 g, bei Leinsamen 0,9—1,1 g, bei Ölkuchen 0,7—0,8 g. Das Gefäß mit Inhalt wird dann 10—15 Min., bei Ölkuchen 40—45 Min. im Wasserbad von 65° erwärmt. Nunmehr wird 10—15 Min. zentrifugiert. Nach dem Abkühlen werden genau 2 ccm Petroläther vom Siedepunkt 40—60° ($n_D = 1,3798$) zugesetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen bestimmt man die Refraktion in einem Tropfen der Petrolätherlösung. Bei 20° beträgt die Korrektur für n_D je Grad 0,00054. Die Werte stimmen mit den Werten der Extraktionsmethoden auf $\pm 0,3\%$ überein.

R. Strohecker.

Untersuchung verschiedener Lebensmittel. Über die Methodik der Untersuchung der Dynamik der mikrobiologischen Prozesse in Milchprodukten berichtet A. F. Woitkewitsch¹⁾. Vorgeschlagen wird folgende Arbeitsweise: In das sterile Medium (Milch, Pflanzenabkochung) trägt man eine Suspension einer bestimmten Käsemenge in sterilem Wasser ein und bestimmt nach 16—18 Std. die Aciditätszunahme, die einen Ausdruck der Energie der Milchsäurebakterien darstellt. Zur Bestimmung der Bakterien der Coligruppe und der Hefen trägt man in ein entsprechendes Medium ein und beobachtet die Gasbildung. Bei der Bestimmung der Milchsäuregärung wird 0,1 ccm der Probe in Milch gegeben und 16—18 Std. bei 30° gehalten. Zur Bestimmung der Gasbildung wird 0,1 ccm in mit Mannitnährmedium gefüllte Gärkölbchen gegeben und 18—24 Std. bei 37—40° aufbewahrt. Dann wird die Gasmenge abgelesen. Reifer Holländer Käse zeigte eine Acidität von 46—69, Camembert eine solche von 38—59, Kephir eine solche von 83—90. Die entsprechenden Werte für die Gasentwicklung betrugen 0,7 bzw. 1,3—5,8, bzw. 5,0—6,1.

F. Werr²⁾ empfiehlt folgendes Verfahren zur serienmäßigen Bestimmung des Eiweißes in Getreide: 0,5 g Substanz werden mit Schwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd und Selen aufgeschlossen. Die kalten Aufschlüsse werden auf 75 ccm verdünnt. 1 ccm davon wird mit einer Lösung auf 25 ccm aufgefüllt, die 4,5 g Natriumhydroxyd, 1,37 g Borsäure und 5 g Seignettesalz im Liter Wasser enthält. Der Ammoniakgehalt wird dann colorimetrisch mittels eines besonderen Neßlerreagenses ermittelt. Gegenüber der Kjeldahlmethode beträgt der Fehler $\pm 5\%$.

Zur Trennung und Bestimmung von Gemischen der wichtigsten organischen Säuren (Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure,

¹⁾ Milch-Ind. (russ.) **3**, 32 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1047 (1937).
 — ²⁾ Landw. Jahrb. **84**, 27 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3084 (1937).

Bernsteinsäure und Äpfelsäure) empfiehlt E. Bottini¹⁾ folgendes Verfahren. Der Fruchtsaft wird bis zu 50% Alkoholgehalt mit Alkohol versetzt. Hierbei fallen Proteine, Pektinstoffe, Gummiarten und Schleimstoffe aus. Mit 10%iger neutraler Bleiacetatlösung fällt man unter vorsichtigem Neutralisieren mit Ammoniak die Säure aus, zerlegt den Bleiniederschlag mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Verdampfen des Äthers krystallisiert man aus Wasser um, scheidet aus dem Säuregemisch zunächst die Weinsäure als saures Kaliumsalz, dann die Oxalsäure als Calciumsalz ab. Das Filtrat teilt man in zwei Teile. In dem einen Teil bestimmt man die Citronensäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Aceton und Überführung des Acetons in Jodoform. Im Destillationsrückstand entfernt man den Permanganatüberschuß mit Bisulfit, wodurch auch Mangandioxyd gelöst wird, und bestimmt nunmehr die Bernsteinsäure als Silbersalz. Den zweiten Teil des Filtrates erhitzt man 4 Stdn. mit Natronlauge auf 130–140°, wobei Äpfelsäure in Fumarsäure übergeht, die man als Quecksilbersalz abscheidet. Die Methode hat den Vorteil, daß alle Fällungen in wäßrigen Lösungen vorgenommen werden.

Studien über den Nelkenbaum und seine Produkte, insonderheit über die Bestimmung von ätherischem Öl in Nelken und dgl. hat L. W. Raymond²⁾ angestellt. Der Verfasser beschreibt einen neuen Apparat, der eine Wasserdampfdestillation und eine Destillation mit Dampf bei niedrigem Druck ermöglicht.

Zur technischen Bestimmung der Stärke im Samenkorn wägt W. Jerschow³⁾ zunächst einen mit Wasser gefüllten 100 ccm-Kolben. Dann gießt man das Wasser aus und gibt 50 g Korn in den Kolben. Hierauf wird der Kolben wiederum mit Wasser bis zur Marke gefüllt und gewogen. Aus der Differenz der beiden Gewichtswerte wird der Stärkegehalt nach einer Tabelle berechnet.

Über Photozellen und Trinkwasserkontrolle berichtet die Chemiker-Zeitung⁴⁾. In neuerer Zeit hat man Apparate konstruiert, mit deren Hilfe der Trübungsgrad eines Wassers laufend verfolgt werden kann. Es handelt sich dabei um Photozellen, die Lichtschwankungen in elektrische Stromänderungen umzuwandeln vermögen. Jede Verunreinigung des Wassers bewirkt eine dem Trübungsgrad entsprechende Verminderung der auf die Photozelle treffenden Lichtmenge. Die dadurch bedingte Änderung der Stromstärke ist als Maß für die Trübung anzusehen.

H. Jesser und E. Thomae⁵⁾ berichten über eine an Brot beobachtete Erscheinung, die sie als „grüne Flecken im Brot“ bezeichnen. Sie nahmen zunächst an, daß es sich hier um eine den „blauen Punkten im Mehl“ analoge Beobachtung handle, daß also die Erscheinung auf

¹⁾ Atti Congr. Naz. Chim. pura appl. 5, II, 686 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2287 (1937). — ²⁾ Perfum. essent. Oil Rec. 27, 393 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1304 (1937). — ³⁾ Gärungs-Ind. (russ.) 12, 50 (1935); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2486 (1937). — ⁴⁾ Chem. Ztg. 60, 289 (1936). — ⁵⁾ Deutsche Lebensm. Rdsch. 1936, S. 238.

Unkrautsamenbeimengung oder Tintenstiftverunreinigung zurückzuführen sei. Es konnten jedoch weder mikroskopisch Anhaltspunkte für verunreinigende Unkrautsamen, noch chemisch Teerfarbstoffe nachgewiesen werden. Mit Chloroform wurde der grüne Farbstoff angereichert. Vergleichsversuche zeigten, daß es sich sehr wahrscheinlich um Malachitgrün handelt, das dem zu Brennzwecken bestimmten Roggen als Denaturierungsmittel zugesetzt wird. — Die Abtrennung des Farbstoffes nehmen die Verfasser in folgender Weise vor: Zunächst wurde das Mehl mit Chloroform geschüttelt und der Farbstoff durch wiederholtes Eintragen von neuen Mehlpartien in die gleiche Chloroformvorlage angereichert, wobei der grüne Farbstoff in die stärkereiche Oberflächenschicht übergeht. Diese grün gefärbte Mehlfraktion wurde mit Salzsäure-Alkohol [100 *ccm* Alkohol + 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19)] auf dem Wasserbad extrahiert. Dann wird die alkoholische Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und filtriert. Hierauf wird zehnfach mit Wasser verdünnt zur Entfernung störender Stoffe, mit Salzsäure angesäuert und dreimal mit Äther ausgeschüttelt. Die zurückbleibende gelbe Lösung färbte einen Wollfaden gelb. Die Farbe schlug nach Ammoniakzusatz in Grün um. Bei größeren Mengen Ammoniak wurde ein gelblicher Ton erhalten. Versuche mit Malachitgrün zeigten ähnliches Verhalten.

Über ein neuartiges Schnellverfahren zur Bestimmung der Gelierfähigkeit von Pektin berichtet die Chemiker-Zeitung¹⁾. Das Verfahren ist in wenigen Minuten und auf kaltem Wege durchführbar. *Arbeitsvorschrift:* 25 *ccm* der zu untersuchenden Substanz (Pektinauszug, Pektindicksaft oder Pektindünnsaft) werden, nach dem Abmessen in einem Meßzylinder, in ein Marmeladenglas oder in einen sonst geeigneten Becher gegeben. Dann gibt man 60 *g* einer Gelierlauge, d. i. eine Obstgallerte bildende dicksämige Flüssigkeit ohne Zucker und Alkoholgehalt, auf einmal zu dem Pektinpräparat zu und rührt mittels Glasstabs oder versilberter Gabel um, wobei man das Gefäß schräg hält. Pektinauszug mit 3,5–3,8% Calciumpektat liefert danach bereits nach 5 Min. eine schnittfeste harte Gallerte. Pektindicksaft mit 1,7–1,9% Calciumpektat zeigt eine mittelmäßige Gallertbildung. Die Versteifung tritt erst nach 10 Min. ein. Pektindünnsaft mit 0,8–0,9% Calciumpektat zeigt überhaupt keine Gelierung. Nur eine Verdickung, die abgerissene Gallertekörperchen in sich trägt, ist feststellbar.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

P. Haas. R. Fresenius.

Mikrochemie. Technische Anwendungen. Zwei Arbeiten polnischer Chemiker befassen sich mit technischer Zentigramm-(Halbmikro-) Mineralanalyse. Die Arbeit von Waleria Janczak²⁾ betrifft die Analyse von chemischem Apparatenglas. Das untersuchte Material enthält Kieselsäure, Aluminium, Zink, Calcium, Magnesium, Natrium,

¹⁾ Chem. Ztg. 61, 49 (1937). — ²⁾ Roczniki Chem. 16, 377 (1936).

Kalium, Bor und Spuren von Eisen. Die Analyse ist eine Modifikation bekannter Makromethoden¹⁾.

Zur Bestimmung des Trocknungsverlustes bei 110° werden 60–70 mg, zur Bestimmung der Hauptbestandteile 70–80 mg, zur Alkalienbestimmung 50–70 mg, zur Bortrioxymbestimmung 130–140 mg eingewogen. Die Analysenresultate sind auf die getrocknete Probe bezogen. Die Bestimmung stellt im wesentlichen nichts anderes dar, als eine bloße Maßstabsverkleinerung bekannter Makromethoden, was Substanzen und Reaktionszeiten anbetrifft. Sie bietet analytisch so wenig Neues, daß hier eine kurze Angabe des Analysenganges genügt. Die Roh-Kieselsäure wird nach Zersetzung des Sodaaufschlusses mit Salzsäure durch Glühen bestimmt. Der Glührückstand wird mit 4–5 Tropfen Wasser, 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und etwa 1 ccm 40%iger Flußsäure abgeraucht und dann geglüht. Das Gewicht des Rückstandes wird von dem der Rohkieselsäure abgezogen: Reine Kieselsäure.

Die Bestimmung der Summe Aluminiumoxyd + Eisenoxyd erfolgt im Filtrat von der Kieselsäure durch doppelte Fällung mit einem geringen Überschuß an kohlensäurefreiem Ammoniak. Man kann im eingengtten Filtrat eine dritte Fällung vornehmen. Der Niederschlag wird nach Glühen zu konstantem Gewicht (I) mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht und geglüht. (II). Der Gewichtsunterschied (I–II) ist Kieselsäure und wird zur Kieselsäurehauptmenge hinzugezählt.

Bestimmung des Zinkoxyds. Zeigt das Gewicht des Platintiegels, in dem die Schmelze ausgeführt wurde, keine Veränderung, so wird das Filtrat von der Eisen- und Aluminiumoxydfällung mit einem Tröpfchen Methylorangelösung und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Nun wird das Zink in der Hitze als Sulfid gefällt und dieses zu Zinkoxyd verglüht.

Das Calciumoxyd und das Magnesiumoxyd werden in bekannter Weise gewichtsanalytisch bestimmt.

Die Bestimmung der Alkalien wird fast genau nach J. Lawrence Smith²⁾ ausgeführt. Das nach Auslaugen der Schmelze erhaltene Filtrat wird in einem 100 ccm-Meßkolben aufgefangen. Zur Natriumbestimmung werden je 10 oder 20 ccm dieser Lösung verwendet, zur Kaliumbestimmung je 25 ccm.

Die Natriumoxydbestimmung wird in der Lösung des mit Salzsäure abgerauchten aliquoten Teiles von 10 (20) ccm mit geringfügigen Änderungen nach H. H. Barber und I. M. Kolthoff³⁾ als Natrium-Zink-Uranylacetat ausgeführt.

Kaliumoxydbestimmung: Der aliquote Teil von 25 ccm wird einer doppelten Fällung mit ammoniakalischer Ammoniumcarbonatlösung in der Hitze unterworfen. Das Filtrat wird in einer Platinschale zur Trockne abgedampft und der Rückstand von Ammoniumsalzen befreit. Die Lösung

¹⁾ Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, III, S. 520 ff. (1932). -- ²⁾ Americ. Journ. Science (Silliman) [3] 1, 269 (1871); vgl. auch diese Ztschrft. 49, 158 (1910). -- ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 50, 1625 (1928); vgl. diese Ztschrft. 76, 470 (1929).

des Rückstandes wird in einem Platintiegel mit etwa 0,5 ccm 70%iger Perchlorsäure zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird mit kleinen Mengen von wasserfreiem, frisch destilliertem Äthylacetat behandelt¹⁾ und die Auszüge werden durch ein trockenes Schottfilter dekantiert. Etwa auf das Filter gelangtes Kaliumperchlorat wird in heißem Wasser gelöst, die Lösung in den Platintiegel gegossen und abgedampft. Dieses Abdekantieren von den trockenen Salzen wird noch 3mal wiederholt. Man löst dann die Fällungsreste mit heißem Wasser vom Filter in den Tiegel zurück, dampft neuerlich ein und trocknet das nunmehr reine Kaliumperchlorat bis zum konstanten Gewicht bei 350°.

Das Bortrioxyd wird nach J. Fromme²⁾ bestimmt. Die Ausführung unterscheidet sich vom Originalverfahren fast nur durch den kleineren Maßstab. Die Probe wird mit Soda aufgeschlossen, der Aufschluß bei Siedehitze mit Wasser ausgelaugt. Die filtrierte Flüssigkeit wird mit Kohlendioxyd behandelt. Nach Abfiltrieren der Kieselsäure wird in einer Platinschale eingeeengt, mit Salzsäure stark angesäuert, mit absolutem Alkohol versetzt und wieder filtriert. Man neutralisiert mit Natronlauge und titriert einen aliquoten Teil der Lösung nach Zusatz von Phenolphthalein und neutralem Glycerin auf Rosa mit einer Natronlauge, deren Titer mit einer aus reinem Glycerin 10mal umkrystallisierten Borsäure gestellt ist. Die Endpunktstiteration wird bis zum Bestehenbleiben der Rosafärbung wiederholt.

Eine Doppelanalyse einschließlich der Vorbereitung des Materials und der Glühverlustbestimmung dauert etwa 42 Stdn., gegenüber 140 Stdn. bei einer Makroanalyse.

Die Analyse des Tones von T. Milobedzki und J. F. Grebski³⁾ ist der vorhergehenden sehr ähnlich. Vorbereitung zur Analyse. Aus einer Lagerstättenprobe von 30 kg wird eine Durchschnittsprobe von 150 g in bekannter Weise hergestellt und in einem Achatmörser verrieben. Die Bestimmungen werden mit Ton ausgeführt, der bei 120° getrocknet worden ist. Die endgültige Ausgangsprobe wiegt etwa 1 g. Nach dem Trocknen bringt man das Wägegglas mit dem Ton auf 15 Min. in einen mit geglühtem Quarzsand beschickten Exsiccator, dann auf 15 Min. in einen zweiten, schließlich auf 10 Min. in das Waagegehäuse. Behelfe: Man verwendet vor Gebrauch ausgedämpfte Jenaer Glasgeräte und lange in Gebrauch gewesene Porzellanabdampfschalen (15–45 ccm). Reagenzien: 1. 1–2mal redestilliertes Wasser, in ausgedämpftem Jenaer Glasgefäß oder Ceresinflasche aufbewahrt. 2. Kohlensäurefreies Ammoniak, ebenso aufbewahrt und aus 25%igem Ammoniak (Merck p. a.) durch Destillation über Calciumhydroxyd und Auffangen in kohlensäurefreiem (1) bereitet. Die übrigen Reagenzien sind Merck- oder Kahlbaumpräparate.

¹⁾ W. F. Hillebrand und G. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 523 (1929). — ²⁾ Tschermaks mineralog. u. petrogr. Mitt. 28, 329 (1910); vgl. diese Ztschrft. 61, 384 (1922). Siehe auch E. Berl und G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, III, S. 535 (1932). — ³⁾ Roczniki Chem. 16, 582 (1936).

Enthält die Probe Kieselsäure, EisenIII, Titan, Aluminium, Calcium, Magnesium, Natrium, Kalium und sehr geringe Mengen Mangan, so gestaltet sich die quantitative Analyse folgendermaßen: I. Man bestimmt den Glühverlust von 100 *mg* getrockneten Tones in einem bedeckten Platintiegelchen.

II. Die Kieselsäure wird, ausgehend von rund 100 *mg* aus einem Wägeröhrchen eingewogenem Ton, fast genau so bestimmt wie bei Waleria Janczak. Die geglühten Oxyde von Eisen, Aluminium und Titan (Verunreinigungen der rohen Kieselsäure) werden in demselben Tiegel mit Soda geschmolzen, die Schmelze wird mit Salzsäure (1:5) in einer Abdampfschale aus dem Tiegel herausgelöst. Nach Entfernen des Tiegels mit einer gläsernen Zange wird die Flüssigkeit eingengt, mit dem Hauptfiltrat vereinigt und in einen 50 *ccm*-Meßkolben gebracht.

III. Im Gange des Zentigrammverfahrens wird praktisch kein Platin gefällt, wenn die Sodaschmelze vorsichtig in 12–15 Min. ausgeführt wird. Manganmengen, die größer sind als sie im untersuchten Ton vorkommen, würden die Löslichkeit des Platins in der Schmelze erhöhen.

IV. a) Zur Bestimmung der Summe von Eisen, Titan und Aluminium [mit Kieselsäureverunreinigungen] werden 20 *ccm* aus dem 50 *ccm*-Meßkolben verwendet, b) 2 Anteile von je 10 *ccm* zur Eisenbestimmung. c) Ferner wird Titan in der Lösung bestimmt, die man durch Schmelzen des geglühten und von Kieselsäure befreiten Gemisches der Summe der Oxyde mit Kaliumbisulfat und Lösen der Schmelze in Schwefelsäure erhält. Aluminium ergibt sich aus der Differenz. Im einzelnen ist hierzu noch folgendes zu erwähnen: a) Die Bestimmung der Summe der Oxyde und deren Befreiung von Kieselsäureresten wird mit unbedeutenden Unterschieden wie bei Janczak ausgeführt. b) Das Eisen wird nach dem bekannten Prinzip von E. Knecht und Eva Hibbert durch Reduktion mit TitanIII-chlorid in Gegenwart von Kaliumrhodanid als Indikator bestimmt¹⁾. Reagenzien: 1. Gestellte Titanochloridlösung: Man löst in 500 *ccm* ausgekochtem und rasch abgekühltem Wasser je 2 *ccm* TitanIII-chloridlösung und konz. Salzsäure. Nach Ein-
gießen in die Standflasche und Verbindung mit der 25 *ccm*-Halbmikrobürette füllt man den Raum über der Flüssigkeit mit Kohlendioxyd. 2. EisenIII-chloridlösung. 37,4 *mg* EisenIII-oxyd Merck p. a. (nach L. Brandt) werden in einem 35 *ccm*-Erlenmeyerkolben in konz. Salzsäure über kleiner Flamme gelöst. Die Lösung wird auf 500 *ccm* aufgefüllt und dient zur Titerstellung von (1), die wie bei der Makromethode, aber mit entsprechend verkleinerten Reagenzienmengen ausgeführt wird. Dasselbe gilt für die eigentliche Bestimmung. c) Zur bekannten colorimetrischen Titandioxydbestimmung braucht man 1. eine TitanIV-sulfatlösung, von der 1 *ccm* 0,07646 *mg* Titandioxyd entspricht. Sie wird in üblicher Weise aus Kaliumfluorotitanat Schering-Kahlbaum bereitet. 2. Vergleichslösung. Sie enthält im Liter 64 *mg* EisenIII-sulfat, 4620 *mg* Kalium-Aluminiumalaun und 6830 *mg*

¹⁾ Siehe vor allem L. Brandt, vgl. diese Ztschrft. 68, 375 (1926).

Kaliumsulfat. 3. 30%ige Wasserstoffperoxydlösung. Ausführung: Man schmelzt das geglühte und von Kieselsäure befreite Oxydgemisch mit 1 g Kaliumbisulfat. Die Schmelze wird in heißer 10%iger Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach Erkalten in einen 50 ccm-Meßkolben gebracht. Man gibt in den ersten Colorimeterzylinder 5 ccm (c 1), 1 ccm (c 3), 10 ccm (c 2) und ergänzt mit Wasser auf 50 ccm. In den zweiten Zylinder bringt man 10 ccm Probelösung, 1 ccm (c 3), Wasser auf 50 ccm und stellt Farbengleichheit her.

V., VI.: Die Calciumoxyd- und die Magnesiumoxydbestimmung wird in üblicher Weise gravimetrisch ausgeführt.

VII. Die Alkalienbestimmung wird, ausgehend von 100 mg Einwage, nach J. Lawrence Smith ausgeführt. Das Filtrat des Schmelzauszugs wird auf 50 ccm aufgefüllt. a) In 10 ccm davon wird das Natriumoxyd mit geringen Abweichungen wie bei Janczak als Natrium-Uranylzinkacetat bestimmt. b) Kaliumoxydbestimmung. Ein aliquoter Teil von 30 ccm wird wie bei Janczak von Kalk und Ammoniumsalzen befreit. Die Lösung des Rückstandes wird samt 1 Krysällchen Bariumchlorid zur Trockne gebracht. Man filtriert nach Aufnehmen mit 5 ccm heißem Wasser in einen Platintiegel, engt auf rund 0,5 ccm ein, gibt 0,1 ccm 70%ige Perchlorsäure hinzu und dampft zur Trockne ein. Das weitere Vorgehen bis zur Wägung erfolgt wie bei Janczak.

Eine doppelte Gesamtbestimmung dauert 75–80 Stdn. gegen 150 Stdn. bei der Makrobestimmung.

Kleine Borsäuremengen im Glas, z. B. in Glühbirnensockeln, weisen H. Gravestien und A. W. F. Middelberg¹⁾ durch Sublimation der Borsäure nach Sodaaufschluß nach. Ausführung: Der plattgequetschte Teil des Lampensockels, in dem die „Manteldrättchen“ sitzen, wird beiderseits so weit abgeschliffen, daß 0,5 mm Glas beiderseits des Drahtes verbleiben, worauf rings um den Manteldraht ein Glassäulchen von rund $8 \times 1 \times 1$ mm ausgeschnitten wird. Es wird in einem Diamantstahlmörser gepulvert und das Pulver nach Entfernen des Drättchens in einem Platinlöffel mit 3facher Sodamenge geschmolzen. Der Kuchen wird in einem Mikroporzellantiegel in 3 Tropfen Wasser aufgeweicht und so lange tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt, bis der Neutralpunkt mit höchstens 1 Tropfen Säure überschritten ist. Das Gemisch bleibt nun am besten $\frac{1}{2}$ –1 Stde. stehen. Dann wird eine Tropfpipette mit Capillarspitze durch den Kieselsäurebrei bis auf den Tiegelboden gestoßen. Durch Lüften der Blase gewinnt man eine durch die Kieselsäureschicht filtrierte Lösung, von der man je 1 Tropfen von $\pm 0,05$ ccm zu folgendem Nachweis verwendet: An dem Stativ eines Mikrobrenners (ähnlich wie für die Mikroelektrolyse) wird ein mit Thermometer ausgestatteter kleiner Nickelblock befestigt. In eine senkrechte Bohrung des Blocks paßt ein Mikroporzellantiegel, von dem 2–3 mm über die Platte des Blocks hervorragend. Man bringt 1 Tropfen des Filtrates in den Tiegel, bedeckt diesen mit einem sauberen, durch kräftiges Erhitzen

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 154 (1936).

über dem Mikrobrenner fettfrei gemachten Uhrglas von etwa 2 cm Durchmesser und erhitzt so lange, bis der Kondensationstropfen ganz verdampft ist. Je langsamer die Verdampfung und je tiefer die Temperatur ist, desto schöner werden die Borsäurekrystalle, was in den Mikrophotogrammen im Original deutlich sichtbar ist. Borsäure krystallisiert triklin-pinakoidal und bildet bei langsamer Verdampfung verdünnter Lösungen meist dünne, nach der Pinakoidfläche entwickelte Plättchen, z. B. mehr oder minder regelmäßige Sechsecke, Trapeze, Rauten, bisweilen Dreiecke, die manchmal in Gruppen parallel ineinander geschoben sind. Die dünnen pinakoidalen Plättchen zeigen zwischen gekreuzten Nicols vollständige Auslöschung, die bei Drehung des Objektisches bestehen bleibt. Die Plättchen sind aber dennoch doppelbrechend, was man entweder im stark konvergenten Licht oder dadurch erkennt, daß man einen Kratzer über das Präparat zieht; die Bruchstücke erscheinen nun zwischen gekreuzten Nicols doppelbrechend. Aus borsäurereichen Lösungen erhält man dickere pinakoidale Plättchen; daneben erscheinen Krystalle von mehr rechteckigem Umriß, die parallel verwachsene Gruppen bilden. Sie zeigen sofort Doppelbrechung und bei Drehung des Objektisches keine Auslöschung. Die Erfassungsgrenze des Nachweises beträgt für reine Boraxlösung 0,1 γ Ortho-Borsäure. Die verwendete Salzsäure muß völlig rein sein und darf nicht in der Nähe von Ammoniak gestanden haben. Das Uhrglas ist sofort nach dem Verschwinden des letzten Flüssigkeitstropfens abzunehmen und zu mikroskopieren; beginnende Verflüchtigung gibt sich unter dem Mikroskop an Krystallen zu erkennen, die aussehen, als ob scharfkantige Stücke herausgebrochen wären. Ammoniumsalze werden vor Anstellung des Nachweises durch Abdampfen mit Lauge entfernt, organische Stoffe am besten durch Schmelzen mit Soda und Salpeter.

Middelberg versucht, die Methode zur Schätzung des Borgehaltes von Gläsern auszubauen, indem er Schmelzen von eingewogenen Glasproben in möglichst gleichartiger Weise verarbeitet; die Proben wiegen je nach ihrem bekannten Borsäuregehalt 1—10 mg. Die Schmelzen werden aus Meßpipetten mit Wasser und Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt und je $\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen. Von den abgesaugten Lösungen behandelt man je 0,01—0,05 ccm wie oben und vergleicht die erhaltenen Beschläge mit aus Standardboraxlösungen erhaltenen, am besten bei 100facher Vergrößerung. Ein Sublimat soll nicht mehr als 0,01 mg Borsäure enthalten. Man kann auf diese Weise in Gläsern einen Borsäuregehalt von 1—4% bis auf 0,25% genau schätzen.

A. Frey-Wyssling¹⁾ unterscheidet die verschiedenen Cellulosearten auf optischem Wege durch Beobachtung des Verschwindens der Becke-Linie. Unterscheidung von nativer Cellulose und Hydratcellulose (mercerisierter Cellulose): Man legt die Fasern in eine Testflüssigkeit mit einem Brechungsindex von ungefähr 1,585, z. B. in Anilin oder in entsprechende Gemische von Nelkenöl und Amylalkohol bzw. von Chinolin und Glycerin. Man bringt nun das Faser-

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 106 (1936).

bündel parallel zur Schwingungsrichtung des Analysators. Wandert die Becke-Linie beim Heben des Mikroskoptubus in die Faser hinein, so liegt native, wandert sie heraus, so liegt mercerisierte Faser vor. Bei Baumwolle benutzt man als Testflüssigkeit Benzyl-benzoat ($n_D = 1,569$); darin erscheinen native Baumwollhaare mit positivem, mercerisierte mit negativem Relief. Die Unterscheidung von Oxy- und Hydrocellulose einerseits und unangegriffener Cellulose andererseits mit Hilfe der Becke-Methode, die K. Kanamaru¹⁾ am Beispiel der Ramiecellulose versucht hat, scheint für ihre allgemeine Gültigkeit noch weiterer Bestätigung zu bedürfen. Veresterte Cellulosen. Durch Messung der Indices nach der Becke-Methode können Schlüsse auf den Nitrierungsgrad einer Faser gezogen werden. Es ist leichter, den Stickstoffgehalt der Faser nach der Stärke der Doppelbrechung Δn zu schätzen. Die positive Doppelbrechung sinkt fast linear ab und wird in der Nähe von 10–11% N gleich 0. Höher nitrierte Cellulose ist optisch negativ. Dies ist mit Hilfe eines Vergleichs-Gipsplättchens im Polarisationsmikroskop leicht zu erkennen. Bei gewissen Veresterungen reagieren die Fasern nicht homogen. So überzieht sich z. B. die Faser bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Benzol äußerlich mit sehr schwach doppelbrechender Acetylcellulose, während im Innern der Faser längere Zeit ganze Inseln unveränderter, optisch positiver Cellulose erhalten bleiben. Das ist zwischen den gekreuzten Nicols des Polarisationsmikroskops sehr gut zu erkennen.

P. Haas.

Lichttechnische Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe. Die Auerforschungsstiftung hat nachstehende Preisaufgabe gestellt:

„Es sind wirtschaftlich gangbare Wege und Mittel zur Erzielung einer besseren Ausnutzung von Gasen zur Lichterzeugung mit Glühkörpern zu finden, wobei es gleichgültig ist, ob zur Erzeugung der Flammen die Gase (Dämpfe) aus festen oder flüssigen Brennstoffen stammen.“

Wir weisen auf diese Preisaufgabe hin mit dem Bemerken, daß die Einreichung der Lösung bis zum 30. Juni 1939 erfolgen muß und daß Auskünfte über die Einzelheiten des Preisausschreibens von dem Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich Krause-Ufer 24, erteilt werden.

R. Fresenius.

Lanthan und Lanthanverbindungen. Das Sekretariat der Auerforschungsstiftung hat ein Preisausschreiben erlassen, wonach für die Auffindung eines neuen, wirtschaftlich wertvollen Anwendungsgebietes für Lanthan oder Lanthanverbindungen ein Preis ausgesetzt worden ist. Die Einreichung der Lösung der Preisaufgabe soll bis zum 30. Juni 1939 erfolgen. Alles Nähere ist zu erfahren durch das Sekretariat der Auerforschungsstiftung, Berlin N 65, Friedrich Krause-Ufer 24.

R. Fresenius.

¹⁾ Helv. Chimica Acta 17, 1066 (1934).

Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen.

I. Teil. Reaktionen der Kationen.

Von

Z. Karaoglanov.

[Eingegangen am 13. Juni 1938.]

Die Angaben über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen sind dürftig und stimmen untereinander nicht überein. Der Grund hierfür liegt hauptsächlich darin, daß die Untersuchungen der verschiedenen Verfasser unter sehr verschiedenen Bedingungen ausgeführt worden sind. Die Kenntnis der Empfindlichkeit von chemischen Reaktionen ist jedoch wichtig, weil sie zur Lösung von verschiedenen Fragen der analytischen Praxis benötigt wird und außerdem die Möglichkeit bietet, die Bedeutung einer gegebenen qualitativen Reaktion sicherer zu bewerten. Es war daher sehr erwünscht, Untersuchungen über die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen unter möglichst gleichen und vergleichbaren Bedingungen auszuführen.

Meine Untersuchungen in dieser Hinsicht wurden folgendermaßen durchgeführt. Einerseits wurden von der betreffenden Verbindung einige Lösungen vorbereitet, von denen jede nachfolgende 10mal verdünnter als die vorige war. Dabei wurde von reinsten Präparaten ausgegangen. Die genaue Konzentration der Ausgangslösung wurde gewichtsanalytisch, titrimetrisch oder elektroanalytisch bestimmt. Andererseits wurde auch von jedem Reagens eine Lösung bekannter Konzentration bereitet, wobei ebenfalls von reinsten Präparaten ausgegangen wurde. Schließlich wurden auch die Stoffe, in deren Gegenwart eine gegebene Reaktion ausgeführt werden sollte, in Form von Lösungen mit bekanntem Gehalt verwendet.

Die Versuche wurden in gut gereinigten, trocknen Reagensgläsern gleicher Größe (10 cm Höhe und 14 mm Durchmesser) ausgeführt. In ein solches Reagensglas wurde 1 cm der konzentriertesten Lösung der zu prüfenden Substanz gebracht, mit 8 cm reinem Wasser und 1 cm der Reagenslösung versetzt, geschüttelt und dann beobachtet. Auf ähnliche Weise wurden Versuche mit der zweiten, dritten usw. Verdünnung der zu prüfenden Substanz durchgeführt.

Auf diese Weise bestimmte ich die ungefähre Empfindlichkeit der Reaktion. Zur Bestimmung der genauen Reaktionsempfindlichkeit wurde

diejenige Lösung bekannter Konzentration benutzt, von der 1 *ccm* keine charakteristische Erscheinung mehr gab. Von dieser Lösung wurden einzeln 2, 3, 4 usw. *ccm* abgemessen und dann mit Wasser bis auf 9 *ccm* verdünnt; dann wurde 1 *ccm* der Reagenslösung zugegeben und wieder beobachtet. Sollte die Reaktion bei Gegenwart von anderen Stoffen ausgeführt werden, so wurde von diesen ebenfalls ein bestimmtes Volumen zugesetzt, so daß bei allen Versuchen das Gesamtvolumen 10 *ccm* betrug.

Außerdem wurden die Versuche serienweise und bei Zimmertemperatur ausgeführt. Stets wurde ein Blindversuch neben den Hauptversuchen einer Versuchsreihe durchgeführt. Die Beobachtungen wurden mit freiem Auge, bei diffusem hellen Licht und unter Zuhilfenahme weißer und schwarzer Papierflächen angestellt. Als Grenzversuch wurde derjenige angenommen, bei welchem eine gerade noch erkennbare Veränderung eintrat. Die Beobachtungen wurden nach bestimmten Zeitabständen durchgeführt, die letzte Beobachtung wurde aber in jedem Falle nach 24 Stunden angestellt. Die Dauer der Einwirkung des Reagenses beträgt also 24 Stdn.

Diese Art der Ausführung erlaubt, den Reaktionsverlauf mit der Änderung der Konzentration der zu prüfenden Lösung und mit der Zeit zu verfolgen. Zur Feststellung des Einflusses der Konzentration der Reagenslösung wurden außerdem Versuche mit verschiedenen konzentrierten Reagenslösungen durchgeführt.

Die Empfindlichkeit der Reaktion habe ich in μg des betreffenden Kations für 10 *ccm* Lösung ausgedrückt. Zum besseren Vergleich habe ich auch berechnet, in wieviel Teilen Lösung 1 Teil von dem zu untersuchenden Kation nachgewiesen werden kann.

In der vorliegenden Arbeit habe ich hauptsächlich die Empfindlichkeit derjenigen Reaktionen der Kationen untersucht, die in der qualitativen Analyse gewöhnlich Anwendung finden. Untersuchungen über die Reaktionen der Anionen sind im Gang.

A. Versuchsteil.

I. Kationen der ersten analytischen Gruppe.

1. Empfindlichkeit der Reaktionen des Silber-Kations.

Im folgenden werde ich die Versuche zur Bestimmung der Empfindlichkeit der Reaktionen des Silber-Kations etwas ausführlicher wiedergeben, um das Untersuchungsverfahren dadurch klarzustellen. Die Reaktionen der anderen Kationen werde ich der Kürze wegen nur tabellarisch zusammenfassen.

Als Stammlösung für die Silber-Kationen wurde eine Silbernitrat-Lösung benutzt. Sie enthielt 0,00647 g Silber in 1 *ccm*. Mit Hilfe dieser

Lösung wurden weitere vier Lösungen bereitet, von denen jede nachfolgende 10mal verdünnter als die vorige war. Die Ausgangslösungen von Silbernitrat für alle nachstehenden Versuche hatten also folgende Konzentrationen:

AgNO ₃ I	: 0,00647	g Ag in 1 ccm
AgNO ₃ II	: 0,000647	„ „ „ „
AgNO ₃ III	: 0,0000647	„ „ „ „
AgNO ₃ IV	: 0,00000647	„ „ „ „
AgNO ₃ V	: 0,000000647	„ „ „ „

Es wurde die Reaktionsempfindlichkeit gegenüber Tannin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Kaliumchlorid, Salzsäure, Kaliumbromid, Kaliumjodid, Kaliumrhodanid, Ammoniumchromat, Dinatriumphosphat, Kalilauge und Schwefelwasserstoff-Wasser untersucht.

Reaktion mit Tannin.

Bekanntlich wird das Silber-Kation in schwach alkalischer Lösung von Tannin reduziert. Es entstehen dabei stark rot gefärbte, stabile kolloide Silberlösungen. Für diese Versuche wurden eine frisch bereitete 1%ige Tanninlösung und eine 1%ige Natriumcarbonat-Lösung verwendet. In Tabelle I sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Silbernitratlösung	Wasser ccm	Tannin- lösung ccm	Na ₂ CO ₃ - Lösung ccm	Färbung
1	1 ccm AgNO ₃ -Lösung I	7,9	1	0,1	stark rot
2	1 „ AgNO ₃ -Lösung II	7,9	1	0,1	„
3	1 „ AgNO ₃ -Lösung III	7,9	1	0,1	„
4	1 „ AgNO ₃ -Lösung IV	7,9	1	0,1	schwach
5	1 „ AgNO ₃ -Lösung V	7,9	1	0,1	0
6	2 „ AgNO ₃ -Lösung V	6,9	1	0,1	0
7	3 „ AgNO ₃ -Lösung V	5,9	1	0,1	0
8	4 „ AgNO ₃ -Lösung V	4,9	1	0,1	sehr schwach
9	0 „ AgNO ₃ -Lösung	8,9	1	0,1	0

Die Lösungen wurden in der Reihenfolge Silbernitratlösung, Wasser, Tanninlösung, Natriumcarbonat-Lösung zusammengebracht. Die Angaben gelten für eine Zeitdauer von $\frac{1}{2}$ Stde. Bei längerem Stehen änderten sich die Farben der Proben nicht.

Die auf diese Weise entstehenden kolloiden Lösungen von Silber sind um so beständiger, je verdünnter die Silbernitratlösung ist, so daß die Lösungen von den ersten zwei Versuchen nach einigen Stunden Koagulationserscheinungen zeigten, während bei den Grenzversuchen die Koagulation auch nach einigen Tagen noch nicht eingetreten war.

Da es sich bei diesen Ergebnissen um kolloidchemische Erscheinungen handelte, so führte ich bei einer Versuchsreihe die Versuche in Gegenwart von 1 *ccm* 2%iger Kaliumnitratlösung aus. Es ergab sich, daß die Zugabe dieser Lösung die Ergebnisse während der Zeitdauer von 24 Stdn. nicht wesentlich ändert.

Es ist aus Tab. I (S. 83) zu ersehen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit Tannin 0,0000026 *g* Ag⁺ oder 2,6 μ g Ag⁺ für 10 *ccm* ist.

Empfindlichkeit aller untersuchten Reaktionen des Silber-Kations.

In Tab. II (S. 85) ist die Empfindlichkeit aller von mir untersuchten Reaktionen des Silber-Kations zusammengestellt. In der ersten Spalte ist die Menge des Silbernitrats angegeben, die mit dem betreffenden Reagens Grenzerscheinungen (Erfassungsgrenze) gibt. Die zweite Spalte enthält die Menge und die Konzentration des angewendeten Reagens. Die Zahlen in der dritten Spalte zeigen die zugesetzte Wassermenge an, in der vierten Spalte sind die Zusätze, in der fünften die Empfindlichkeitswerte der verschiedenen Reaktionen in μ g Silber für 10 *ccm* angegeben.

Hierzu ist noch folgendes zu bemerken:

1. Hydroxylamin reduziert das Silbernitrat, wobei Silberkolloid-Lösungen entstehen. Trotzdem sind aber hier die Erscheinungen nicht die gleichen wie bei dem Reagens Tannin. Die Farbe der Lösungen war hier grau mit rötlicher, blauer oder grüner Opaleszenz, auch waren die kolloiden Lösungen nicht so stabil. Mit anderen Worten: bei der Reduktion mit Hydroxylamin war der Dispersitätsgrad des Silbers geringer als bei der Reduktion mit Tannin.

2. Die Versuche mit Phenylhydrazin zeigten ungefähr dieselben Erscheinungen und führten zu derselben Empfindlichkeit wie die Versuche mit Hydroxylamin.

3. Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Ammoniumchromat bestimmte ich mit zwei verhältnismäßig verdünnten Ammoniumchromat-Lösungen (1%ige und 0,1%ige Lösung), weil das Reagens gefärbt ist. Mit den beiden Reagenslösungen wurde die in Tab. II (S. 85) angegebene Empfindlichkeit gefunden. Bemerkt sei noch, daß man beim Zusammenbringen von Silbernitrat- und Ammoniumchromat-Lösungen rötlich gefärbte Trübungen und nicht kolloide Lösungen erhält, auch wenn die Lösung von Silbernitrat sehr verdünnt ist.

4. Die Reaktionen mit Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid haben einige Besonderheiten gezeigt, die nunmehr beschrieben werden sollen.

Für diese Versuche habe ich einerseits 1%ige Lösungen von Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid und andererseits normale

Tabelle II.

Nr.	AgNO ₃ -Lösung bei dem Grenzversuch	Reagenslösung, Menge und Konzentration	Wasser ccm	Zusätze, Menge und Konzentration	Empfindlich- keit in μg Ag für 10 ccm
1	4 ccm	AgNO ₃ -Lösung V	4,9	0,1 ccm 1%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	2,6
2	5 "	AgNO ₃ -Lösung V	4	—	3,24
3	5 "	AgNO ₃ -Lösung V	4	—	3,24
4	4 "	AgNO ₃ -Lösung III	5	—	259,0
5	1 "	AgNO ₃ -Lösung IV	7	1 ccm 2%ige KNO ₃ -Lösung	6,5
6	1 "	AgNO ₃ -Lösung IV	7	1 " 2%ige KNO ₃ -Lösung	6,5
7	5 "	AgNO ₃ -Lösung V	4	1 " 2%ige KNO ₃ -Lösung	3,25
8	2,5 "	AgNO ₃ -Lösung IV	6,5	—	16,2
9	1 "	AgNO ₃ -Lösung II	8	—	647,0
10	7 "	AgNO ₃ -Lösung III	2	—	453,0
11	1 "	AgNO ₃ -Lösung III	7	1 ccm 0,5 n-CH ₃ COONa-Lösung	64,7
12	7 "	AgNO ₃ -Lösung IV	2	—	45,3
13	2 "	AgNO ₃ -Lösung IV	7	—	12,9

Tabelle III.

Nr.	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung bei dem Grenzversuch	Reagenslösung, Menge und Konzentration	Wasser ccm	Zusätze, Menge und Konzentration	Empfindlich- keit in μg Pb für 10 ccm
1	2 ccm	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung III	7	—	126,6
2	5 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung III	3	1 ccm n-HNO ₃	316,5
3	1 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung III	7	1 ccm n-NaCH ₃ COO	63,3
4	1 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung III	8	—	63,3
5	1 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung IV	8	—	6,3
6	1 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung III	8	—	63,3
7	1,5 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung III	7,5	—	95,0
8	4 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung III	5	—	253,2
9	4 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung II	4	1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	2532,0
10	5 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung V	4	—	3,2
11	5 "	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung V	4	—	3,2

Lösungen derselben Salze benutzt. Es wurde nach 4 Stdn. folgende Empfindlichkeit gefunden:

- a) Beim Reagens 1%ige KCl-Lösung 32,4 μg Ag für 10 *ccm*;
- b) beim Reagens 1%ige KBr-Lösung 64,7 μg Ag für 10 *ccm*;
- c) beim Reagens 1%ige KJ-Lösung 324,0 μg Ag für 10 *ccm*.

Berücksichtigt man die Löslichkeiten von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid, so sind diese Versuchsergebnisse überraschend. Um die Ursache dieses Verhaltens festzustellen, habe ich auch Versuche in Gegenwart von 2%iger Kaliumnitratlösung angestellt und die Beobachtungszeit verlängert. Diese Versuche ergaben nach 24 Stdn. die in Tab. II (S. 85) angegebenen Resultate.

Es folgt daraus, daß die Anwesenheit von Kaliumnitrat die Empfindlichkeit der Reaktionen mit Cl', Br' und J' erhöht. Diese und andere Tatsachen, die bei der Untersuchung dieser Reaktionen festgestellt wurden, sind gut durch die kolloiden Eigenschaften von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid zu erklären. Nach diesem Befund sind die kolloiden Lösungen von Silberjodid die beständigsten.

Die Versuche mit normalen Lösungen von Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid bei einer Beobachtungsdauer von 24 Stdn. führten zu denselben Empfindlichkeiten, unabhängig davon, ob die Reaktionen in Gegenwart oder in Abwesenheit von Kaliumnitrat ausgeführt wurden. Daraus ist zu schließen, daß der größere Überschuß des Fällungsmittels koagulierend auf die kolloiden Lösungen von AgX wirkt.

Es sei noch hinzugefügt, daß die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide und der dadurch entstandenen Produkte die Empfindlichkeit der in Frage kommenden Reaktionen ebenfalls begünstigt.

5. Für die Versuche mit Kaliumrhodanid (vgl. Tabelle II, Versuch 8) wurden n- und 0,1 n-Lösungen dieses Salzes angewendet. Es stellte sich heraus, daß die Reaktion empfindlicher ist, wenn die Kaliumrhodanid-Lösung verdünnter ist. Zu ähnlichen Resultaten führten auch die Versuche mit 1%iger und n-Lösung von Dinatriumphosphat. In Gegenwart von Natriumacetat wird aber die Empfindlichkeit dieser Reaktion beträchtlich höher. Dieser Einfluß ist der Wasserstoff-Ionen-Konzentration zuzuschreiben.

6. Bei den Versuchen mit Kalilauge waren bei den Grenzproben stabile Suspensionen zu beobachten, die auch nach 24 Stdn. nicht ausflockten.

7. Bei diesen und bei den folgenden Versuchen wurden die Reaktionen mit Schwefelwasserstoff immer mit Schwefelwasserstoff-Wasser ausgeführt, das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigt worden war. Bei den Silber-Kationen bildete das Reaktionsprodukt stabile Suspensionen, die auch nach 24 Stdn. nicht koagulierte. Diese Reaktion hat sich nicht so empfindlich gezeigt, wie es zu erwarten war.

8. Die Empfindlichkeit der Silbernachweise ist von mehreren Verfassern untersucht worden. B. Neumann¹⁾ hat die Reaktionen mit Kaliumjodid, Kaliumchromat, Schwefelwasserstoff und Natriumchlorid geprüft. Seine Resultate stimmen nicht gut mit den obigen überein. L. Guchman²⁾ hat die Reaktionen mit Kaliumchlorid und Kaliumbromid mit Beleuchtungsapparat untersucht. Nach W. Böttger³⁾ ist die Empfindlichkeit der Reaktion mit Salzsäure und Salpetersäure $5 \mu\text{g}$ für 10 cm beim Beobachten mit Beleuchtungsapparat und $12,6 \mu\text{g}$ beim Beobachten mit bloßem Auge. J. V. Tamchyna⁴⁾ hat die Empfindlichkeit der Reaktion mit Rhodaninsäure und deren Derivaten untersucht. F. Feigl⁵⁾ hat den Nachweis von Silber mit p-Dimethylamino-benzyliden-rhodanin untersucht.

2. Empfindlichkeit der Reaktionen des Blei-Kations.

Für diese Untersuchungen wurden folgende Lösungen von Bleinitrat angewendet:

- Pb(NO₃)₂-Lösung I enthält $0,00633 \text{ g}$ Pb in 1 cm ;
- Pb(NO₃)₂-Lösung II enthält $0,000633 \text{ g}$ Pb in 1 cm ;
- Pb(NO₃)₂-Lösung III enthält $0,0000633 \text{ g}$ Pb in 1 cm ;
- Pb(NO₃)₂-Lösung IV enthält $0,00000633 \text{ g}$ Pb in 1 cm ;
- Pb(NO₃)₂-Lösung V enthält $0,000000633 \text{ g}$ Pb in 1 cm .

Es wurden die Empfindlichkeitswerte der Reaktionen mit den Anionen SO₄'', C₂O₄'', CrO₄'', J' und S'' bestimmt. Die verwendeten Reagenslösungen und die Versuchsergebnisse sind in Tab. III (S. 85) zusammengestellt.

Die Angaben dieser Tabelle sind in folgender Weise zu verstehen: Wenn man systematische Versuche zur Bestimmung der Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion ausführt, so ist die Empfindlichkeitsgrenze mit den in der Tabelle gegebenen Versuchen festgestellt worden. Daraus ist die Empfindlichkeit der Reaktion in $\mu\text{g Pb''}$ für 10 cm berechnet worden.

Es folgt aus diesen Versuchsergebnissen, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit SO₄'' überhaupt gering ist. Sie ist zwar unabhängig von der Konzentration der Schwefelsäure, aber sie hängt davon ab, ob als Reagens Schwefelsäure oder Natriumsulfat benutzt wird. Sie hängt ferner von der Gegenwart von Salpetersäure ab.

Die Tatsache, daß die Reaktion mit SO₄'' überhaupt gering ist, wird interessanter, wenn man berücksichtigt, daß nach Angaben von

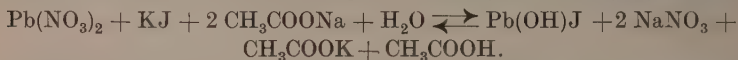
¹⁾ Chem. Ztg. **20**, 763 (1896); vgl. auch diese Ztschrft. **53**, 420 (1914); **62**, 8 (1923). — ²⁾ Vgl. W. Böttger, Qualitative Analyse, 4.—7. Aufl., S. 622 (1925). — ³⁾ Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 29 (1930); vgl. diese Ztschrft. **94**, 29 (1933). Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., I. S. 144 (1931). — ⁴⁾ Mikrochemie **9**, 229 (1931); vgl. auch diese Ztschrft. **109**, 202 (1937). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. **74**, 380 (1928).

W. Böttger¹⁾ dieselbe Reaktion viel empfindlicher ist. Die folgenden Tatsachen werden gewissermaßen die Nichtübereinstimmung erklären. Wenn nämlich verdünnte Lösungen von Bleinitrat und Schwefelsäure zusammengebracht werden, so beobachtet man weder die Entstehung einer Suspension noch einer Opaleszenz, wie das gewöhnlich der Fall ist, sondern es entsteht mit der Zeit direkt ein krystallinischer Niederschlag, der sich zu Boden setzt. Dieser Umstand erschwert die genaue Feststellung des Grenzversuchs, da die Menge des Niederschlags sehr gering ist.

Beim Fällungsmittel Ammoniumoxalat sind die Erscheinungen im allgemeinen dieselben wie beim Fällen mit Schwefelsäure. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist von derselben Größenordnung.

Die Angaben über die Empfindlichkeit der Reaktion mit Ammoniumchromat gelten für die Versuchsdauer von 24 Stdn. Es sei bemerkt, daß dieselbe Probe bei Beobachtung nach 1 Stde. keinen Reaktionseffekt gab. Aus Tab. III (S. 85) ist zu ersehen, daß die Reaktion des Blei-Kations mit Ammoniumchromat eine der empfindlichsten ist. Der Grund hierfür ist in hohem Grade der Tatsache zuzuschreiben, daß bei der Bildung von geringen Bleichromatmengen opaleszierende Suspensionen entstehen.

Die Versuche mit Kaliumjodid haben gezeigt, daß die Reaktion empfindlicher ist, wenn sie mit konzentrierterer Kaliumjodidlösung ausgeführt wird. Diese Tatsache war unerwartet, denn bekanntlich nimmt die Löslichkeit von Bleijodid in Gegenwart von Kaliumjodid zu. Es sei noch hinzugefügt, daß bei dieser Reaktion die Fällung direkt in kristallinem Zustand erscheint, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind. — Viel weniger empfindlich ist dieselbe Reaktion, wenn sie in Gegenwart von Natriumacetat ausgeführt wird (vgl. Tabelle III, S. 85, Versuch 9). Der Grund dieser Verschiedenheit liegt darin, daß unter diesen Bedingungen Pb(OH)J entsteht, und zwar infolge des Gleichgewichtsvorgangs²⁾:



Die empfindlichste Reaktion für das Blei-Ion ist diejenige mit Schwefelwasserstoff-Wasser oder Ammoniumsulfid (vgl. Versuche 10 und 11). Zu bemerken ist aber, daß diese Reaktion bei großen Verdünnungen nicht so charakteristisch ist wie die Reaktionen mit Ammoniumchromat oder Kaliumjodid, denn die bei großen Verdünnungen entstandenen kolloiden Lösungen von Bleisulfid sind zwar sehr beständig, jedoch nicht stark gefärbt.

Die Empfindlichkeit einiger Reaktionen auf Blei-Ionen ist von B. Neumann (a. a. O.), P. Seelhorst³⁾ und W. Böttger (a. a. O.)

¹⁾ Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 30 (1930). — ²⁾ Z. Karaoglanov und B. Sagortschev, Ztschrft. f. anorg. Chem. **203**, 390 (1932); vgl. diese Ztschrft. **93**, 282 (1933). — ³⁾ Dissertation, Weida in Thür. 1928.

untersucht worden. Zur Erklärung dafür, daß meine Bestimmungen mit denjenigen anderer Verfasser nicht übereinstimmen, habe ich besondere Versuche angestellt, bei denen mit Salpetersäure angesäuerte Lösungen von Bleinitrat und Bleiacetat angewendet wurden. Es ergab sich, daß 1. nach dem Ansäuern der Bleinitratlösung mit Salpetersäure die Empfindlichkeit der Reaktionen mit SO_4'' und $\text{C}_2\text{O}_4''$ noch geringer ist, 2. die Benutzung von Bleiacetat für diese Untersuchungen unzweckmäßig ist, da es sekundäre Fällungsvorgänge hervorruft und außerdem leicht hydrolysiert wird.

3. Empfindlichkeit der Reaktionen des Mercurio-Kations.

Für diese Untersuchungen wurden folgende Lösungen von QuecksilberI-nitrat benutzt:

- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung I enthält 0,00697 g Hg in 1 ccm,
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung II enthält 0,000697 g Hg in 1 ccm,
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung III enthält 0,0000697 g Hg in 1 ccm,
 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV enthält 0,00000697 g Hg in 1 ccm.

In Tabelle IV sind die Resultate dieser Untersuchungen zusammengestellt und die Konzentrationen der Reagenslösungen angegeben.

Tabelle IV.

Nr.	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei dem Grenzversuch	Reagenslösung, Menge und Konzentration	Wasser ccm	Empfindlichkeit in $\mu\text{g Hg}_2''$ für 10 ccm
1	2 ccm $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	1 ccm n-Kalilauge	7	13,9
2	2 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	1 „ 0,1 n-Kalilauge	7	13,9
3	3 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	2 „ 1%ige Na_2CO_3 -Lösung . . .	5	20,9
4	5 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	1 „ 1%ige KCl-Lösung	4	34,6
5	4 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	1 „ 1%ige KBr-Lösung	5	27,9
6	3 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	1 „ 1%ige KJ-Lösung	6	20,9
7	3 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	1 „ n-KJ-Lösung	6	20,9
8	1 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung III	1 „ 0,5%ige $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ -Lösung	8	69,7
9	5 „ $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung IV	1 „ H_2S -Wasser	4	34,9

Man ersieht aus dieser Tabelle, daß die Empfindlichkeit der Reaktion mit Kalilauge unabhängig davon ist, ob die Reagenslösung normal oder 0,1-normal ist. Geringer ist die Empfindlichkeit, wenn als Reagens 1%ige Natriumcarbonatlösung benutzt wird. Hierzu ist noch zu bemerken, daß die schwarze Abscheidung, die aus sehr verdünnten QuecksilberI-nitrat-Lösungen mit Kalilauge oder Natriumcarbonat entsteht, nicht sehr charakteristisch ist und erst nach größerer Zeitdauer sichtbar wird. Sie besitzt ferner typisch kolloide Eigenschaften.

Die Empfindlichkeit der Reaktionen mit Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumjodid steigt, wie zu erwarten war, mit dem Atom-

gewicht des Halogens. Sehr charakteristisch sind die Erscheinungen bei Anwendung von 1%iger Kaliumjodidlösung: Es entsteht auch bei sehr geringen Hg_2^{++} -Mengen eine bläuliche Opaleszenz, die leicht bemerkbar ist und die Empfindlichkeit der Reaktion steigert. Die Tatsachen lassen ferner noch den Schluß zu, daß der Vorgang $2 \text{Hg}_2\text{J}_2 \longrightarrow 2 \text{HgJ}_2 + 2 \text{Hg}$ keine Rolle spielt, wenn die Menge von Hg_2J_2 sehr gering ist.

Die Reaktion mit Ammoniumchromat ist sehr charakteristisch, wenn auch nicht so empfindlich.

Die Reaktion mit Schwefelwasserstoff-Wasser ist nicht so empfindlich wie zu erwarten war. Sie hat sich auch nicht als sehr charakteristisch gezeigt, denn die Farbtintensität der kolloiden Lösungen, die gebildet werden, nimmt mit dem Rückgang der Hg_2^{++} -Menge stark ab.

Über die Empfindlichkeit der Reaktionen der Mercurio-Ionen liegen Untersuchungen von B. Neumann (a. a. O.) und M. Górski¹⁾ vor.

In Tabelle V (S. 91) sind die von mir bestimmten Empfindlichkeiten der Reaktionen der Kationen der ersten analytischen Gruppe zusammengestellt.

Für diese und für die übrigen zusammenfassenden Tabellen gilt das Folgende:

1. In der ersten Spalte sind die Verbindungen angegeben, die zur Bestimmung der Empfindlichkeit eines gegebenen Kations benutzt worden sind. Es ist auch die Konzentration der Stammlösung angegeben, aus der die verdünnteren Lösungen bereitet worden sind.

2. Die zweite Spalte enthält die Konzentrationen der Reagenzien, der Zusätze und die von ihnen angewendeten Mengen. Da das Gesamtvolumen stets 10 *ccm* beträgt, so ist die Differenz zwischen 10 und der Summe des Volumens der zu prüfenden Lösung, des Volumens der Reagenslösung und des Volumens der Lösung des Zusatzes gleich dem Volumen des Wassers in Kubikzentimetern.

3. In der dritten Spalte ist die Empfindlichkeit der betreffenden Reaktionen in μg des betreffenden Kations für 10 *ccm* angegeben. Zu beachten ist, daß diese Zahlen unmittelbare Versuchsergebnisse sind.

4. Die Zahlen der letzten Spalte stellen das Volumen in Kubikzentimetern dar, in dem 1 *g* des betreffenden Kations noch nachgewiesen werden kann. Sie sind aus den Zahlen der dritten Spalte berechnet und abgerundet.

II. Kationen der zweiten analytischen Gruppe.

Die Empfindlichkeit der von mir untersuchten Reaktionen der Kationen der zweiten analytischen Gruppe ist in Tabelle VI (S. 92/93) zusammengestellt.

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **81**, 315 (1913); vgl. diese Ztschrft. **55**, 191 (1916).

Tabelle V.

Reaktionsempfindlichkeit der Kationen der ersten analytischen Gruppe.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 ccm	1 g des Kations kann nachge- wiesen werden in einer Lösung von ccm
1	AgNO ₃ -Lösung I enthält 0,00647 g Ag in 1 ccm	1 ccm 1%ige Tannin-Lösung		
2		+ 0,1 ccm 1%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	2,6	3 846 000
3		1 ccm 0,5%ige NH ₄ OH-Lösung	3,24	3 084 000
4		1 ccm 0,5%ige C ₆ H ₅ NH ₂ ·NH ₂ -Lösung	3,24	3 084 000
5		1 ccm 1%ige (NH ₄) ₂ CrO ₄ -Lösung	259,0	38 600
6		1 ccm 1%ige KCl-Lösung		
7		+ 1 ccm 2%ige KNO ₃ -Lösung	6,5	1 546 000
8		1 ccm 1%ige KBr-Lösung		
9		+ 1 ccm 2%ige KNO ₃ -Lösung	6,5	1 546 000
10		1 ccm 1%ige KJ-Lösung		
11		+ 1 ccm 2%ige KNO ₃ -Lösung	3,25	3 084 000
12	Pb(NO ₃) ₂ -Lösung I enthält 0,00633 g Pb in 1 ccm	1 ccm 0,1 n-KCNS-Lösung	16,2	617 300
13		1 ccm n-Na ₂ HPO ₄ -Lösung		
14		+ 1 ccm 0,5 n-CH ₃ COONa-Lösung	64,7	155 000
15		1 ccm n-Kalilauge	45,3	221 000
16		1 ccm H ₂ S-Wasser	12,9	775 000
17		1 ccm n-Schwefelsäure	126,6	79 000
18		1 ccm n-Schwefelsäure		
19		+ 1 ccm n-Salpetersäure	316,5	31 600
20		1 ccm n-Schwefelsäure		
21		+ 1 ccm n-CH ₃ COONa-Lösung	63,3	158 000
22		1 ccm n-Na ₂ SO ₄ -Lösung	63,3	158 000
23		1 ccm 1%ige (NH ₄) ₂ CrO ₄ -Lösung	6,3	1 580 000
24	Hg ₂ (NO ₃) ₂ -Lösung I enthält 0,00697 g Hg in 1 ccm	1 ccm 0,5 n-(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ -Lösung	63,3	158 000
25		1 ccm n-KJ-Lösung	95,0	1 053 000
26		1 ccm 0,1 n-KJ-Lösung	253,2	39 000
27		1 ccm n-KJ-Lösung + 1 ccm		
28		5%ige CH ₃ COONa-Lösung	2532,0	3 930
29		1 ccm H ₂ S-Wasser	3,2	3 125 000
30		1 ccm n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	3,2	3 125 000
31		1 ccm n-Kalilauge	13,9	720 000
32		1 ccm 0,1 n-Kalilauge	13,9	720 000
33		2 ccm 1%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	20,9	478 500
34		1 ccm 1%ige KCl-Lösung	34,6	289 000
35		1 ccm 1%ige KBr-Lösung	27,9	358 400
36		1 ccm 1%ige KJ-Lösung	20,9	478 500
37		1 ccm n-KJ-Lösung	20,9	478 500
38		1 ccm 0,5%ige (NH ₄) ₂ CrO ₄ -Lösung	69,7	143 500
39		1 ccm H ₂ S-Wasser	34,6	289 400

Tabelle VI.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagens und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 ccm	1 g des Kations kann nachge- wiesen werden in einer Lösung von ccm
1	Hg(NO ₃) ₂ -Lösung I enthält 0,00545 g Hg und 0,038 g HNO ₃ in 1 ccm	1 ccm H ₂ S-Wasser	27,2	368 000
2		1 „ 1%ige (NH ₄) ₂ CrO ₄ -Lösung .	54,5	183 500
3		1 „ 5%ige SnCl ₂ -Lösung	54,5	183 500
4		1 „ 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung .	218,0	45 900
5		1 „ 5%ige NH ₃ -Lösung	190,8	52 400
6	Bi(NO ₃) ₃ -Lösung I enthält 0,00653 g Bi und 0,029 g HNO ₃ in 1 ccm	1 ccm Kaliumstannit-Lösung . . .	8,49	1 178 000
7		1 „ 1%ige K ₂ Cr ₂ O ₇ -Lösung . . .	32,7	305 800
8		1 „ 1%ige K ₂ Cr ₂ O ₇ -Lösung + 1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	20,0	500 000
9		1 ccm 1%ige KJ-Lösung	13,1	763 400
10		1 „ n-Kalilauge	131,0	76 340
11		1 „ 2 n-NH ₃ -Lösung	65,3	153 200
12		1 „ n-CH ₃ COONa-Lösung . . .	26,1	383 100
13		1 „ H ₂ S-Wasser	6,5	1 532 000
14		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	6,5	1 532 000
15	CuSO ₄ -Lösung I enthält 0,00402 g Cu in 1 ccm	1 ccm 2,5%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung	20,0	500 000
16		1 „ 2,5%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung + 1 ccm 0,5 n-CH ₃ COONH ₄ -Lösung	10,0	1 000 000
17		1 ccm 2,5%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung + 1 ccm n-Salzsäure	40,0	250 000
18		1 ccm H ₂ S-Wasser	12,0	833 000
19		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	12,0	833 000
20		1 „ konz. Ammoniak	100,0	100 000
21		1 „ n-Kalilauge	63,0	158 700
22		1 „ 2%ige Kupferron-Lösung .	8,0	1 250 000
23		1 „ n-KJ-Lösung	8,0	1 250 000
24		1 „ n-KCNS-Lösung + 1 ccm 5%ige Na ₂ SO ₃ -Lösung .	21,0	476 000
25		1 ccm n-KCNS-Lösung	42,0	238 000
26	CdSO ₄ -Lösung I enthält 0,00438 g Cd in 1 ccm	1 ccm H ₂ S-Wasser	21,9	457 000
27		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	21,9	457 000
28		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung + 1 ccm 2 n-Salzsäure	21,9	457 000
29		1 ccm n-Kalilauge	13,0	769 000
30		1 „ 0,1 n-Kalilauge	13,0	769 000
31		1 „ 1%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung .	4,4	2 273 000
32		1 „ 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung .	43,8	228 300

Fortsetzung von Tabelle VI.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 ccm	1 g des Kations kann nachgewiesen werden in einer Lösung von ccm
33	CdSO ₄ -Lösung I enthält 0,00438 g Cd in 1 ccm	1 ccm 1%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung	110,0	89 000
34		1 „ n-NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung . .	43,8	228 300
35		1 „ n-NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	43,8	228 300
36	As ₂ O ₃ -Lösung I enthält 0,00604 g As in 1 ccm	1 ccm H ₂ S-Wasser	15,1	662 000
37		1 „ H ₂ S-Wasser + 2 ccm 2 n-Salzsäure	6,1	1 653 000
38	Kaliumantimonyl- tartrat-Lösung I enthält 0,00365 g Sb in 1 ccm	1 ccm H ₂ S-Wasser	18,3	546 500
39		1 „ H ₂ S-Wasser + 2 ccm 2 n-Salzsäure	9,1	1 099 000
40	Au Cl ₃ -Lösung I enthält 0,00565 g Au in 1 ccm	1 ccm 1%ige Tannin-Lösung . . .	10	1 000 000
41		1 „ 0,5%ige NH ₂ OH-Lösung . .	3,6	2 778 000
42		1 „ 0,5%ige Phenylhydrazin- Lösung	14,3	699 000

Die Angaben dieser Tabelle bedürfen noch der folgenden Ergänzungen und Erläuterungen:

1. Die empfindlichste der Reaktionen des Mercuri-Kations ist diejenige mit Schwefelwasserstoff-Wasser. Zu beachten ist, daß sich QuecksilberII-sulfid als intensiv schwarzer Niederschlag abscheidet, wenn es in größerer Menge gebildet wird. Ist aber seine Menge sehr gering, so nimmt seine Farbe schnell ab und der Reaktionseffekt ist nicht mehr so charakteristisch. Unter solchen Umständen bildet das QuecksilberII-sulfid sehr stabile Sole.

Bei der Reaktion mit Stannochlorid entsteht auch eine schwarze Fällung oder Trübung. Die Intensität der Farbe ist aber hier noch geringer: demzufolge ist die Empfindlichkeit der Reaktion ebenfalls geringer.

Die verhältnismäßig große Empfindlichkeit der Reaktion mit Ammoniumchromat ist der opaleszierenden Eigenschaft der Abscheidung zuzuschreiben.

Die Reaktionen mit Kaliumferrieyanid und Ammoniak sind nicht sehr empfindlich.

Nach W. Böttger¹⁾ beträgt die Empfindlichkeit der Reaktion

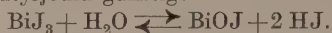
¹⁾ Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 29 (1930).

$\text{HgCl}_2 + \text{Sn Cl}_2$ 20 μg für 10 *ccm*; nach P. Seelhorst¹⁾ ist die Empfindlichkeit der Reaktion $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ 7,02 μg für 10 *ccm*. Die mangelnde Übereinstimmung zwischen diesen Zahlen und denjenigen der Tabelle VI ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Untersuchungen der genannten Verfasser sich auf Lösungen von QuecksilberII-chlorid beziehen, während meine Bestimmungen mit salpetersaurer Mercurinitratlösung ausgeführt worden sind.

2. Die für Versuch 6 der Tabelle VI angewendete Kaliumstannitlösung wurde frisch aus 2 g Stannochlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und 10 g Kaliumhydroxyd hergestellt, die auf 100 *ccm* Wasser aufgefüllt wurden. Die Reaktion des Wismut-Kations Bi^{+++} mit diesem Reagens ist sehr empfindlich. Es hat sich gezeigt, daß die schwarze Farbe des elementaren Wismuts sehr intensiv ist und seine kolloiden Lösungen bei den Grenzversuchen sehr beständig sind.

Die Reaktion mit Kaliumdichromat ist nicht sehr empfehlenswert, weil bei stark verdünnten Proben die Abscheidung von Wismutyldichromat nur schwach gefärbt ist und erst nach einigen Stunden sichtbar wird.

Als sehr empfindlich hat sich die Reaktion mit Kaliumjodid (Versuch 9) gezeigt. Es ist dabei von Interesse, daß dieselbe Reaktion gar nicht empfindlich ist, wenn sie mit einer n-Kaliumjodid-Lösung ausgeführt wird. Das ist unzweifelhaft der großen Löslichkeit des Kaliumwismutjodids zuzuschreiben. Wird hingegen die Reaktion mit einer 1%igen Kaliumjodid-Lösung durchgeführt, so sind die Bedingungen für die Bildung von Wismutyljodid günstig:



Die Versuche, bei denen als Reagenzien Kalilauge oder Ammoniak (vgl. die Versuche 10 und 11) benutzt wurden, ergaben nicht dieselbe Empfindlichkeit. Diese Tatsache ist wohl auf den schwach amphoteren Charakter des Wismuthydroxyds zurückzuführen. In diesem Sinne ist auch die Tatsache zu deuten, daß die Reaktion mit Natriumacetat (Versuch 12) empfindlicher ist als die Reaktion mit Ammoniak. Dabei darf man nicht vergessen, daß es sich um sehr geringe Wismuthydroxydmengen handelt.

Die große Empfindlichkeit der Reaktionen mit Schwefelwasserstoff-Wasser und Ammoniumsulfid (vgl. Versuche 13 und 14) ist einerseits der intensiv schwarzen Farbe des Wismutsulfids und andererseits dem Umstand zuzuschreiben, daß Wismutsulfid stabile Kolloidlösungen bildet²⁾.

3. Bei der Reaktion des Kupfer-Ions mit Kaliumferrocyanid (vgl. die Versuche 15, 16, 17, Tabelle VI) habe ich ausführlicher die Einflüsse des Durchmessers des Reagensglases, der Konzentration der

¹⁾ Dissertation, Weida in Thür. (1928). — ²⁾ Literaturangaben: W. Böttger, a. a. O., P. Seelhorst, a. a. O.

Reagenslösung, der Gegenwart von anderen Zusätzen und der Temperatur untersucht. Es wurde gefunden, daß der Einfluß des Durchmessers des Reagensglases die Empfindlichkeitswerte nur unbedeutend beeinflusst. Was nun den Einfluß der Konzentration der Kaliumferrocyanid-Lösung anbelangt, so wurde festgestellt, daß mit der Abnahme der Konzentration von 10% ab die Empfindlichkeit der Reaktion zunimmt; dann erreicht sie ein Maximum und nimmt hierauf ab. Es stellte sich dabei heraus, daß der Hauptgrund hierfür die Farbe der Reagenslösung ist. Diese und andere Versuchsergebnisse führten zu dem Schluß, daß farbige Reagenslösungen verdünnt sein müssen, wenn sie zur Bestimmung der Empfindlichkeit chemischer Reaktionen benutzt werden.

Der Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Reaktion $\text{Cu}^{++} + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist unbedeutend, sobald man nach dem Kochen die Beobachtungen bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt. Es ist jedoch im allgemeinen besser, die Empfindlichkeitsbestimmungen ohne Erwärmen auszuführen, und zwar nicht nur deshalb, weil unter solchen Bedingungen das Volumen der Flüssigkeit unverändert bleibt, sondern auch deshalb, weil bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktionseffekte charakteristischer sind. Zu erwähnen ist, daß bei solchen Vorgängen, die bei gewöhnlicher Temperatur langsam verlaufen, die längere Dauer des Reaktionsverlaufs dieselbe Rolle spielt wie die hohe Temperatur.

Aus Tabelle VI (S. 92) ist zu ersehen, daß die Reaktion mit Kaliumferrocyanid unter drei verschiedenen Bedingungen ausgeführt worden ist, die zu verschiedenen Empfindlichkeitswerten geführt haben. Die Gegenwart von Salzsäure bedingt eine Empfindlichkeitsabnahme, während die Gegenwart von Ammoniumacetat eine Steigerung der Empfindlichkeit hervorruft. Zu berücksichtigen ist ferner, daß die Gegenwart von Salzsäure die Entstehung von Ferrocyanwasserstoffsäure begünstigt, die ihrerseits zur Bildung von Berlinerblau führt.

Bekanntlich hat das Cupriferrocyanid die Neigung, leicht kolloide Lösungen zu bilden. Es hat sich bei meinen Versuchen herausgestellt, daß bei sehr verdünnten Lösungen von Cu^{++} die kolloiden Lösungen von Cupriferrocyanid stabil sind und daß ihre Bildung die Empfindlichkeit der Reaktion begünstigt.

Die große Empfindlichkeit der Reaktionen mit Schwefelwasserstoff-Wasser und Ammoniumsulfid (vgl. Versuche 18 und 19, Tabelle VI) wird durch die intensive Farbe des Kupfersulfids und seine Neigung, kolloide Lösungen zu bilden, bedingt.

Die blaue Farbe des Cupriammoniumsulfats führt nicht zu einer sehr empfindlichen Reaktion des Kupfers, da die Farbintensität dieser Verbindung mit der Abnahme der Konzentration der Lösung stark abnimmt.

Größeres Interesse besitzt die Reaktion mit Kaliumhydroxyd (vgl. Versuch 21, Tabelle VI). Hierbei entsteht zuerst eine bläuliche Fällung von KupferII-hydroxyd. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion ist zunächst nur $201 \mu\text{g}$ für 10 ccm . Beim Stehen geht das Kupferhydroxyd in Kupferoxyd über und die Färbung wird braun. Dieser Vorgang bedingt eine Steigerung der Reaktionsempfindlichkeit, die nun $63 \mu\text{g}$ für 10 ccm beträgt.

Die Reaktion mit Kupferron hat sich als sehr empfindlich, wenn auch nicht als sehr charakteristisch gezeigt. Es sei erwähnt, daß bei sehr verdünnten Kupfersulfat-Lösungen der Reaktionseffekt erst nach großen Zeitabständen sichtbar wird.

Bei der Reaktion mit Kaliumjodid (Versuch 23) können zwei Erscheinungen zur Bestimmung der Empfindlichkeit benutzt werden: Die Niederschlagbildung von Cuprojodid und die Farbe des Jods. Die Empfindlichkeit ist kleiner, wenn als Merkmal die Fällungsreaktion benutzt wird, hingegen ist sie bedeutend größer ($8 \mu\text{g}$ für 10 ccm), wenn die Jodfarbe selbst herangezogen wird.

Bei der Reaktion mit Rhodankalium (vgl. Versuche 24 und 25) entsteht zuerst eine grüngelbe Färbung, die nach langem Stehen in eine weiße Trübung übergeht. Der letzte Vorgang wird von Natriumsulfit beschleunigt. Auch in diesem Fall können die beiden Erscheinungen als Reaktionsmerkmale benutzt werden. Es ergab sich, daß in Gegenwart von Natriumsulfit die Reaktion empfindlicher ist¹⁾.

4. Zu den Versuchen, mit denen ich die Reaktionsempfindlichkeit des Cadmium-Kations bestimmt habe, ist das Folgende zu bemerken:

Bei der Reaktion mit Schwefelwasserstoff-Wasser entstehen stabile, gelbgefärbte, klare, kolloide Lösungen von Cadmiumsulfid, wenn die Cadmiummenge nicht groß ist. Dieselben Erscheinungen treten bei den Versuchen mit Ammoniumsulfid ein. Führt man aber die Versuche in Gegenwart von Salzsäure aus (vgl. Versuch 28), so entstehen bei konzentrierteren Cadmiumsulfatlösungen gelbe Niederschläge von Cadmiumsulfid; bei den Grenzversuchen entstehen aber auch unter diesen Bedingungen gelblich gefärbte Sole. Diese Tatsachen zeigen die große Neigung von Cadmiumsulfid, kolloide Lösungen zu bilden, die auch in Gegenwart von Salzsäure stabil sind.

Die beträchtliche Empfindlichkeit der Reaktion mit Kalilauge (siehe Versuch 29) ist auf den Umstand zurückzuführen, daß die Fällung

¹⁾ Untersuchungen über die Empfindlichkeit von Kupferreaktionen sind ausgeführt worden von N. Schoorl, Pharm. Weekbl. **44**, 121 (1907); durch Chem. Zentrbl. **78**, I, 757 (1907); P. Seelhorst, a. a. O.; W. Böttger, Berl.-Lunge, a. a. O.; G. Spacu, vgl. diese Ztschrft. **64**, 330 (1924); J. V. Tamechyna, Mikrochemie **9**, 229 (1931); vgl. auch diese Ztschrft. **109**, 202 (1937); F. Feigl und F. Neuber, diese Ztschrft. **62**, 369 (1923).

von Cadmiumhydroxyd bläuliche Opalescenz zeigt und stabile Sole bildet, wenn seine Menge gering ist.

Am empfindlichsten ist der Cadmiumnachweis mit Kaliumferrocyanid. Auch in diesem Fall sind die verdünnteren Suspensionen stabiler¹⁾.

5. Von den Reaktionen des ArsenIII-Kations eignete sich für meine Untersuchungen nur die Reaktion mit Schwefelwasserstoff. Man ersieht aus Tab. VI, Versuche 36 und 37 (S. 93), daß die Reaktion empfindlicher ist, wenn sie in Gegenwart von Salzsäure durchgeführt wird. Diese Tatsache ist ebenfalls zurückzuführen auf die Fähigkeit des Arsentrisulfids, kolloide Lösungen zu bilden. In Gegenwart von Salzsäure sind die Abscheidungen unzweifelhaft grobdispers, trotzdem flocken die sehr verdünnten Proben auch nach 24 Stdn. nicht aus. Bei dieser Reaktion wiederholte sich also eine Erscheinung, die vielfach bei den vorliegenden Untersuchungen beobachtet wurde. Wenn nämlich die Bedingungen für die Bildung von kolloiden Lösungen ungünstig sind, so scheidet sich das Fällungsprodukt als Niederschlag oder Trübung aus, wenn seine Menge verhältnismäßig groß ist; falls aber die Menge des schwerlöslichen Produkts sehr gering ist, so entstehen meist kolloide Lösungen oder Suspensionen, obgleich die Lösungen Elektrolyte enthalten. Mit anderen Worten: Es hängt von dem Verhältnis zwischen der Menge der zu prüfenden Substanz und der Menge des Lösungsmittels ab, ob kolloide Lösungen entstehen werden oder nicht. Die Bedingungen sind günstiger für die Entstehung von kolloiden Lösungen, wenn dieses Verhältnis klein ist. Da es sich aber bei den Untersuchungen über die Empfindlichkeit chemischer Fällungsreaktionen gewöhnlich um sehr kleine Verhältnisse dieser Art handelt, so wird verständlich, daß sich Arbeiten über die Empfindlichkeit der Fällungsreaktionen in den meisten Fällen mit Untersuchungen von kolloiden Systemen beschäftigen²⁾.

6. Von den Reaktionen des AntimonIII-Kations wurde nur die Reaktion mit Schwefelwasserstoff-Wasser untersucht³⁾. Über die Merkmale dieser Reaktion gilt das bei Arsen Gesagte, aber mit dem Unterschied, daß die kolloiden Lösungen von AntimonIII-sulfid nicht so beständig sind wie die kolloiden Lösungen von ArsenIII-sulfid.

7. Aurichlorid wird von Tannin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu elementarem Gold reduziert, das kolloide Lösungen bildet. Diese

¹⁾ Literaturangaben für die Empfindlichkeit des Cadmiumnachweises: B. Neumann, a. a. O.; W. Böttger, a. a. O.; P. Seelhorst, a. a. O.; F. Pavelka und Eva Kolmer, Mikrochemie 8, 277 (1930); F. Feigl und F. Neuber, diese Ztschrft. 62, 369 (1923). - ²⁾ Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Reaktionen von As⁺⁺⁺ haben ausgeführt: N. Schoorl, a. a. O.; F. Feigl und F. Neuber, a. a. O. - ³⁾ F. Feigl und F. Neuber, a. a. O. haben die Empfindlichkeit der Reaktion mit Phosphormolybdänsäure untersucht.

Lösungen zeichnen sich durch großen Polychroismus aus. Die Beständigkeit der kolloiden Lösungen und ihre Farbe wird nicht wesentlich durch die Gegenwart von Kaliumchlorid beeinflusst. Man ersieht aus Tabelle VI, Versuche 40 bis 42 (S. 93), daß die Reaktionsempfindlichkeit am größten ist mit Hydroxylamin und am geringsten mit Phenylhydrazin. Dieser Unterschied ist wahrscheinlich dem verschiedenen Dispersitätsgrade des Goldes zuzuschreiben¹⁾.

III. Kationen der dritten analytischen Gruppe.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 ccm	1 μ des Kations kann nachgewiesen werden in einer Lösung von ccm
1	Al(NH ₄)(SO ₄) ₂ -Lösung I enthält 0,0006 g Al in 1 ccm	1 ccm 1%ige NH ₃ -Lösung + 1 ccm 2%ige NH ₄ NO ₃ -Lösung	300	33 300
2		1 ccm 1%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung + 1 ccm 2%ige NH ₄ NO ₃ -Lösung	60	166 700
3		1 ccm 2%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung	60	166 700
4		2 „ 0,02%ige Morin-Lösung . .	3	3 333 000
5		2 „ 0,02%ige Morin-Lösung + 2 ccm 0,5 n-Salzsäure	60	166 700
6		2 ccm 0,02%ige Morin-Lösung + 2 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	3	3 333 000
7		1 ccm Alizarin [rot] S-Lösung . . .	6	1 667 000
8		0,5 ccm Alizarin [rot] S-Lösung . .	1,8	5 556 000
9		0,25 ccm Alizarin [rot] S-Lösung .	0,6	16 667 000
10	Cr(NO ₃) ₃ -Lösung I enthält 0,00334 g Cr und 0,002 g HNO ₃ in 1 ccm	1 ccm 2%ige Kalilauge	334,0	29 900
11		1 ccm n-Kalilauge + 2 ccm 2%ige KNO ₃ -Lösung .	100,0	100 000
12		1 ccm n-Kalilauge + 1 ccm 30%ige H ₂ O ₂ -Lösung .	6,68	1 497 000
13		1 ccm n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	334,0	29 900
14		1 ccm 1%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	134,0	93 950
15		1 ccm n-NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	100,0	100 000
16		1 ccm 1%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung .	167,0	60 000
17		1 ccm 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung .	334,0	29 900

¹⁾ M. Górski, Ztschrft. f. anorg. Chem. 81, 315 (1913); vgl. diese Ztschrft. 55, 191 (1916), hat die Empfindlichkeit der Reaktion Au⁺⁺⁺ + SnCl₂ untersucht. F. Feigl, P. Krumholz und E. Rajmann, Mikrochemie 9, 165 (1931); vgl. diese Ztschrft. 99, 200 (1934), haben die Empfindlichkeit der Reaktion mit Dimethylamino-benzylidenrhodanin ermittelt.

Fortsetzung der Tabelle VII.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 ccm	1 g des Kations kann nachgewiesen werden in einer Lösung von ccm
18	FeCl ₃ -Lösung I enthält 0,0042 g Fe und 0,002 g HCl in 1 ccm	1 ccm 2%ige Kalilauge	17,0	588 000
19		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	2,0	5 000 000
20		1 „ 2%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	42,0	238 000
21		1 ccm 10%ige CH ₃ COONa-Lösung	63,0	158 700
22		1 „ 2%ige NH ₄ CNS-Lösung . .	0,84	11 940 000
23		1 „ n-NH ₄ CNS-Lösung	0,42	23 880 000
24		1 „ 1%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung .	8,42	1 188 000
25	FeSO ₄ -Lösung I enthält 0,00403 g Fe und 0,01 g H ₂ SO ₄ in 1 ccm	1 ccm 2%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung .	20,2	495 000
26		1 „ 0,02%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung	2,02	4 951 000
27		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	2,02	4 951 000
28		1 „ 0,5%ige Dimethylglyoxim- Lösung + 1 ccm n-Weinsäure- lösung + 0,5 ccm 3 n-NH ₃ -Lösung	1,60	6 250 000
29	NiSO ₄ -Lösung I enthält 0,0022 g Ni in 1 ccm	1 ccm n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	3,3	3 030 000
30		1 „ 1%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung	440,0	22 700
31		1 „ 2%ige Kalilauge	220,0	45 450
32		1 „ 2%ige Kalilauge + 1 ccm Bromwasser	2,2	4 546 000
33		1 ccm 2%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung .	220,0	45 450
34		1 „ 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung .	22,0	454 600
35		1 „ 0,5%ige Dimethylglyoxim- Lösung + 1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung	4,4	2 273 000
36		1 ccm 0,5%ige Dimethylglyoxim- Lösung + 1 ccm 2 n-NH ₃ -Lösung	2,2	4 545 000
37	Co(NO ₃) ₂ -Lösung I enthält 0,002 g Co in 1 ccm	1 ccm 2%ige Kalilauge	80,0	125 000
38		1 „ 2%ige Kalilauge	20,0	500 000
39		1 „ 2%ige Kalilauge + 1 ccm Bromwasser	10,0	1 000 000
40		1 ccm 2%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung .	2,0	5 000 000
41		1 „ 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung .	200,0	50 000
42		1 „ 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung .	20,0	500 000
43		1 „ 1%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung	200,0	50 000
44		1 „ gesättigte NH ₄ CNS-Lösung + 1 ccm Amylalkohol	200,0	50 000
45		1 ccm n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	1,0	10 000 000

Fortsetzung der Tabelle VII.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 <i>ccm</i>	1 g des Kations kann nachgewiesen werden in einer Lösung von <i>ccm</i>
46	MnSO ₄ -Lösung I	1 <i>ccm</i> 2%ige Kalilauge	2,3	4 348 000
47	enthält 0,0023 g Mn in 1 <i>ccm</i>	1 „ 2%ige Kalilauge + 1 <i>ccm</i> Bromwasser	1,2	8 334 000
48		1 <i>ccm</i> n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	23,0	435 000
49		1 „ 2%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	11,5	870 000
50		1 „ 1%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung	23,0	435 000
51		1 „ 2%ige K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung	5,8	1 724 000
52		1 „ 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung	230,0	43 500
53	ZnSO ₄ -Lösung I	1 <i>ccm</i> 0,5 n-K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung	4,6	2 174 000
54	enthält 0,0023 g Zn in 1 <i>ccm</i>	1 „ 0,5 n-K ₄ Fe(CN) ₆ -Lösung + 1 <i>ccm</i> 0,25 n-Salzsäure	2,3	4 348 000
55		1 <i>ccm</i> 1%ige K ₃ Fe(CN) ₆ -Lösung	460,0	21 700
56		1 „ 1%ige NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung	230,0	43 500
57		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung	115,0	87 000
58		1 „ n-(NH ₄) ₂ S-Lösung + 1 <i>ccm</i> n-NH ₄ NO ₃ -Lösung	11,5	870 000
59		1 <i>ccm</i> alkohol. 2%ige Resorcin-Lösung + 1 <i>ccm</i> 0,2 n-NH ₃ -Lösung	1,2	8 700 000
60		1 <i>ccm</i> ätherische 2%ige Resorcin-Lösung + 1 <i>ccm</i> 0,2 n-NH ₃ -Lösung	0,9	11 110 000
61		1 <i>ccm</i> 2%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	230,0	43 500

Es seien folgende Ergänzungen den Angaben dieser Tabelle hinzugefügt:

1. Die Stammlösung von Ammoniumalaun gibt mit Ammoniak keine Abscheidung. In Gegenwart von Ammoniumnitrat ist die Reaktion, wie aus Tabelle VII hervorgeht, empfindlicher. Hier spielen Kolloiderscheinungen ebenfalls eine Rolle.

Die Reaktionen mit Natriumcarbonat und Natriumammoniumhydrophosphat sind empfindlicher als die Reaktion mit Ammoniak.

Größeres Interesse verdienen die Reaktionen mit Morinlösung und mit einer Lösung von Alizarin (rot) S (alizarinsulfosaures Natrium).

Die Reaktion mit Morin ist von Fr. Goppelsroeder¹⁾ angegeben worden. Sie beruht darauf, daß eine AluminiumIII enthaltende Lösung auf Zusatz von Morin grün fluoresciert. Diese Reaktion habe ich unter drei verschiedenen Bedingungen untersucht (vgl. Tabelle VII, Versuche 4, 5 und 6). Es zeigte sich, daß die Reaktion am empfindlichsten ist, wenn

¹⁾ Diese Ztschrift. 7, 195 (1868).

sie in Gegenwart von Natriumacetat ausgeführt wird. Hingegen nimmt die Empfindlichkeit in Gegenwart von Salzsäure stark ab.

Die Reagenslösung für die Versuche mit Alizarin (rot) S wurde in bekannter Weise hergestellt¹⁾. Zahlreiche Versuche haben mir gezeigt, daß die Empfindlichkeit dieser Reaktion größer ist, wenn die Reagenslösung in geringerer Menge angewendet wird. Bei größeren Aluminiummengen entsteht ein purpuroter voluminöser Niederschlag von der Zusammensetzung $[C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3]_3Al \cdot xH_2O$. Bei geringen Aluminiummengen ist die Reaktion eine typische Farbreaktion. Nach W. Böttger ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion 1:1000000. Meine Untersuchungen zeigten, daß dieselbe Reaktion viel empfindlicher gemacht werden kann.

Nach E. Eegriwe²⁾ können mittels Eriochrome cyanins R 2,5 µg Aluminium in 10 ccm nachgewiesen werden.

2. Man ersieht aus Tabelle VII, daß die Reaktion des Chromkations mit Kalilauge bei Gegenwart von Kaliumnitrat empfindlicher ist. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine chromhaltige Lösung mit Kalilauge eine grüne Lösung gibt, die in Gegenwart von Kaliumnitrat nach einigen Stunden eine blaßgrüne Fällung abscheidet. Es folgt daraus, daß die Lösung, die mit Kalilauge entsteht, kolloidchemischer Natur ist.

Die empfindlichste Reaktion des Chromi-Ions ist diejenige, welche auf der Oxydation von Cr^{III} zu CrO_4^{II} mit Wasserstoffsuperoxyd beruht. Die übrigen Reaktionen bedürfen keiner Erklärungen³⁾.

3. Die Stammlösung von EisenIII-chlorid enthielt Salzsäure (vgl. Tabelle VII). Es sei erwähnt, daß die verdünnteren Lösungen, die aus dieser Ferrichloridlösung hergestellt wurden, dieselbe Menge Salzsäure enthielten. Das war notwendig, weil sonst bei starken Verdünnungen und infolge von Hydrolyse kolloide Ferrihydroxydlösungen entstehen, die mehrere von den Reaktionen des Fe^{III} -Kations nicht geben.

Es ergab sich, daß Ferrichloridlösungen mit Kalilauge eine Fällung nur dann geben, wenn die Menge des Eisens verhältnismäßig groß ist. Sonst erhält man lediglich eine gelbliche Färbung, die auf der Bildung von Lösungen von kolloidem Ferrihydroxyd beruht und auch nach mehreren Stunden nicht ausflockt.

Mit Ammoniumsulfid (vgl. Tab. VII, Versuch 19, S. 99) geben Lösungen mit geringem EisenIII-Gehalt sehr intensiv grünlich gefärbte kolloide Lösungen von Ferrosulfid. Die Reaktion ist eine der empfindlichsten.

Die Reaktion mit Ammoniumrhodanid (vgl. Versuche 22 und 23) ist eine typische Farbreaktion. Ihre Empfindlichkeit steigt mit der Zunahme

¹⁾ W. Böttger. Qualitative Analyse, 4.-7. Aufl., S. 264 (1925). —

²⁾ Diese Ztschrft. 108, 268 (1937). — ³⁾ Empfindlichkeitsbestimmungen über die Chromreaktionen verdankt man O. Lutz und J. Jakoby, diese Ztschrft. 67, 301 (1925/26).

der Konzentration der Reagenslösung. Sie ist überhaupt eine der empfindlichsten Reaktionen. Im Zusammenhang mit dieser Reaktion sei das Folgende bemerkt.

Es folgt aus den bislang betrachteten Reaktionen, daß bei den Empfindlichkeitsbestimmungen chemischer Reaktionen folgende Reaktionseffekte benutzt werden können: Bildung eines Niederschlags, Bildung einer kolloiden Lösung oder Suspension und Bildung einer löslichen farbigen Verbindung. Die Versuche haben gezeigt, daß es notwendig ist, eine bestimmte Zeit verstreichen zu lassen, damit die charakteristischen Erscheinungen, die auf der Bildung von Niederschlägen oder kolloiden Lösungen beruhen, bei den Grenzversuchen erfaßt werden können. Die Farbreaktion, die auf der Bildung von EisenIII-rhodanid beruht, wird fast gleich nach dem Zusammenbringen der Lösungen sichtbar, obgleich die Ferrichloridlösung sehr verdünnt ist. Dasselbe gilt für den Fall, daß die Reaktionsprodukte typische Kolloidlösungen bilden, wie z. B. die Reaktion von Ag^+ und Au^{+++} mit Tannin, die Reaktionen von As^{+++} und Sb^{+++} mit Schwefelwasserstoff-Wasser usw. Der Unterschied zwischen den Farbreaktionen, die auf der Bildung von kolloiden Lösungen beruhen, und denjenigen, welche auf der Bildung von echten Lösungen beruhen, besteht hauptsächlich darin, daß die ersteren mit der Zeit spontan koagulieren.

Bekanntlich sind bei der Umsetzung zwischen Ferrisalz und Kaliumferrocyanid ebenfalls kolloidchemische Vorgänge von Bedeutung. Da die kolloiden Lösungen des Berliner Blaus bei großen Verdünnungen sehr stabil sind, so ähnelt diese Reaktion bei den Grenzversuchen den typischen Farbreaktionen. Bei der Ausnutzung dieser Reaktion ist folgendes zu beachten. Die Ferrichloridlösung muß einerseits verhältnismäßig stark angesäuert werden, weil sie sonst, wie erwähnt, infolge von Hydrolyse nicht alle Reaktionen des Ferri-Kations liefert. Es entsteht andererseits aus stark saurer Lösung auch in Abwesenheit von Fe^{+++} Berliner Blau. Die Irrtümer, die dadurch hervorgerufen werden können, kann man unter Innehaltung folgender Bedingungen vermeiden: 1. Die zu prüfende Lösung darf nicht sehr stark angesäuert werden. 2. Der Blindversuch muß in Gegenwart derselben Menge Mineralsäure gemacht werden, wie die Vollversuche. 3. Die Beobachtungen müssen bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen gemacht werden und 4. die Kaliumferrocyanidlösung darf nicht konzentriert sein¹⁾.

4. Da die Lösung von EisenII-sulfat leicht oxydiert und hydrolysiert wird, so müßte sie ebenso wie die Ferrichloridlösung verhältnismäßig stark angesäuert werden.

¹⁾ Über die Empfindlichkeit des Ferri-Kation-Nachweises siehe B. Neumann, a. a. O., N. Schoorl, a. a. O., W. Böttger, Berl-Lunge, a. a. O., S. 108.

Für die Ausführung der Reaktion zwischen Ferro-Kation und Kaliumferrocyanid gilt dasselbe, was für die Reaktion $\text{Fe}^{+++} + \text{Kaliumferrocyanid}$ gesagt worden ist. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist jedoch geringer.

Die zweite Reaktion muß mit sehr verdünnter Kaliumferricyanid-Lösung ausgeführt werden, weil sonst die Reagenslösung stark gefärbt ist, wodurch die genaue Feststellung der Reaktionsempfindlichkeit verhindert wird. Es muß ferner noch berücksichtigt werden, daß bei großer Verdünnung die Reaktion, derzufolge aus Ferro-Kationen und Kaliumferricyanid Berliner Blau entsteht, langsam verläuft.

Die Versuche mit Dimethylglyoxim (vgl. Tab. VII, Versuch 28, S. 99) führte ich in folgender Weise aus: Zu der zu prüfenden Lösung setzt man 1 *ccm* n-Weinsäurelösung, 0,5 *ccm* 3 n-Ammoniaklösung, Wasser bis 9 *ccm* hinzu und alsdann noch 1 *ccm* von einer alkoholischen 0,5%igen Dimethylglyoximlösung. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Sie ist bei großen Verdünnungen eine typische Farbreaktion. Zu berücksichtigen ist aber, daß die rote Färbung beim Stehen verschwindet, und zwar um so schneller, je geringer der EisenII-Gehalt ist.

Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Ammoniumsulfid ist, wie zu erwarten, dieselbe wie die entsprechende Reaktion des Ferri-Kations¹⁾.

5. Von den Reaktionen des Nickel-Ions hat sich diejenige mit Ammoniumsulfid (vgl. Versuch 29) als eine der empfindlichsten gezeigt. Das wird durch die intensive Farbe des NickelII-sulfids und dessen große Neigung, kolloide Lösungen zu bilden, bedingt.

Die Reaktion mit Kalilauge ist nicht sehr empfindlich, da das Nickelhydroxyd schwach gefärbt ist. Wird sie aber in Gegenwart von Bromwasser ausgeführt, so entsteht das stark gefärbte Nickelhydroxyd und die Reaktion wird eine der empfindlichsten²⁾.

Die Tschugajewsche Reaktion (vgl. Tab. VII, Versuche 35 und 36, S. 99) wurde in ammoniakalischer und in Natriumacetat enthaltender Lösung untersucht. Es zeigte sich, daß die Empfindlichkeit der Reaktion in ammoniakalischer Lösung größer ist.

6. Für die Reaktionen des Cobalto-Ions mit Kalilauge, Kalilauge + Bromwasser und mit Ammoniumsulfid gilt im allgemeinen dasselbe, was für die betreffenden Reaktionen des Nickels gesagt worden ist. Zu bemerken ist nur, daß die Empfindlichkeit für die blaue Abscheidung, die zuerst mit Kalilauge entsteht, 80 μg für 10 *ccm* ist (vgl. Versuch 37). Die Empfindlichkeit 20 μg bei der Bestimmung (Versuch 38) entspricht der

¹⁾ Über die Empfindlichkeit der Reaktionen des Ferro-Ions siehe B. Neumann, a. a. O. und F. Kröhnke, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 527 (1927); vgl. diese Ztschrft. **73**, 361 (1928). — ²⁾ Für diese und für die folgenden Reaktionen wurde bei gewöhnlicher Temperatur gesättigtes Bromwasser benutzt.

braunen Fällung, in welche die blaue Fällung mit Kalilauge beim Stehen übergeht. Schließlich beträgt die Empfindlichkeit $10\text{ }\mu\text{g}$ (Versuch 39), wenn der Niederschlag mit Bromwasser oxydiert wird.

Als sehr empfindlich hat sich die Reaktion mit Kaliumferrocyanid erwiesen, wobei eine grünliche Fällung entsteht.

Charakteristisch ist auch die Reaktion mit Kaliumferricyanid. Es entsteht hierbei ein kirschroter Niederschlag. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion beträgt $200\text{ }\mu\text{g}$, wenn die Beobachtungen nach 10 Min. gemacht werden. Nach der Dauer von 1 Stde. beträgt die Empfindlichkeit $40\text{ }\mu\text{g}$ und nach 24 Stdn. $20\text{ }\mu\text{g}$ für 10 ccm (vgl. Tab. VII, Versuche 41 und 42, S. 99).

Die Farbreaktion mit Ammoniumrhodanid führt, je nach den Versuchsbedingungen, zu verschiedenen Werten für die Empfindlichkeit. Die in Tabelle VII gegebene Zahl bezieht sich auf ein Gesamtvolumen von 10 ccm . Die Empfindlichkeit ist größer, wenn mit einem kleineren Gesamtvolumen gearbeitet wird. M. Górski¹⁾ hat unter anderen Bedingungen eine viel größere Empfindlichkeit gefunden.

7. Für die Reaktion des Mangan-Kations mit Kalilauge und mit Kalilauge — Bromwasser gilt das für die betreffenden Reaktionen des Cobalto-Ions Gesagte.

Mit Ammoniumsulfid geben konzentriertere Mangansulfatlösungen zuerst fleischrote Trübungen von ManganII-sulfid, die beim Stehen grün werden. In verdünnteren Lösungen findet eine derartige Farbänderung nicht statt; es bilden sich nur weißliche Suspensionen, die bei längerem Stehen sichtbar werden²⁾.

Die Reaktion mit Natriumcarbonat ist bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen unempfindlich; sie wird aber beim Stehen empfindlicher, da das Manganocarbonat hydrolysiert wird und das entstandene Produkt intensiver gefärbt ist. Die in Tabelle VII (S. 100) gegebene Zahl für die Empfindlichkeit dieser Reaktion gilt für die Dauer von 24 Stdn.

Als sehr empfindlich hat sich die Reaktion mit Kaliumferrocyanid erwiesen³⁾.

8. Von den Reaktionen des Zink-Kations sind diejenigen mit Natriumcarbonat, Kaliumferricyanid, Natriumammonium-Hydrophosphat und Ammoniumsulfid wenig empfindlich. Der Grund hierfür ist die Farblosigkeit der Reaktionsprodukte und ihre Fähigkeit, kolloide Lösungen

³⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. **81**, 315 (1913); über die Empfindlichkeit des Kobaltnachweises siehe auch: W. Böttger, Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 29 (1930); vgl. diese Ztschrift. **94**, 29 (1932); F. Feigl und Lydia v. Tustanowska, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 762 (1924); vgl. diese Ztschrift. **66**, 177 (1927); B. Neumann, a. a. O. — ²⁾ Nach B. Neumann, a. a. O. ist die Empfindlichkeit dieser Reaktion 1:500000. —

³⁾ In der neueren Literatur findet man keine Angaben über die Empfindlichkeit der Manganreaktionen.

zu bilden. Demzufolge ist die Reaktion mit Ammoniumsulfid bedeutend empfindlicher in Gegenwart von Ammoniumnitrat (vgl. Tabelle VII, Versuche 57 und 58, S. 100).

Die größere Empfindlichkeit der Reaktion mit Kaliumferrocyanid beruht auf den opaleszierenden Eigenschaften des Reaktionsprodukts¹⁾. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion nimmt in Gegenwart von Salzsäure zu (Versuch 54).

Ausführlichere Untersuchungen wurden über die Empfindlichkeit der Reaktion mit Resorcin durchgeführt²⁾. Setzt man zu einer ammoniakalischen, Zink enthaltenden Lösung eine 2%ige alkoholische Resorcinlösung hinzu, so wird zuerst nichts Besonderes beobachtet; beim Stehen wird jedoch die Flüssigkeit blau, und zwar von oben nach unten. Es handelt sich also wieder um eine Farbreaktion. Die Versuche zeigen, daß diese Reaktion weniger empfindlich ist, wenn sie statt mit 2%iger Resorcinlösung mit 0,2%iger Lösung ausgeführt wird. Es wurde ferner festgestellt, daß die Empfindlichkeit größer ist, wenn anstatt 1 *ccm* 2 n-Ammoniaklösung 1 *ccm* 0,2 n-Lösung benutzt wird.

Dieselbe Reaktion wurde auch mit einer ätherischen 2%igen Resorcinlösung untersucht. In diesem Falle wird die wäßrige Lösung mit der Zeit blaugrünlich. Es wurde gefunden, daß die Reaktion empfindlicher ist, wenn sie in Gegenwart von 1 *ccm* 0,2 n-Ammoniaklösung ausgeführt wird, als wenn 1 *ccm* 2 n-Ammoniaklösung angewendet wird (vgl. Tab. VII, Versuch 60, S. 100). Diese Reaktion ist eine der empfindlichsten überhaupt.

Bei der Resorcinreaktion des Zinks ist die größere Dauer der Versuche unentbehrlich. Außerdem sind die Blindversuche hier von besonderer Bedeutung, denn auch in Abwesenheit von Zink wird die ammoniakalische Resorcinlösung gefärbt, und zwar gelblich. Zweckmäßig ist es, die Proben nach dem Zusammenbringen und Schütteln 24 Stdn. ruhig stehen zu lassen und dann zu beobachten.

IV. Kationen der vierten analytischen Gruppe.

In Tabelle VIII sind die Resultate dieser Untersuchungen angegeben.

1. Die empfindlichste Reaktion des Calcium-Kations ist diejenige mit Ammoniumoxalat. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, nimmt ihre Empfindlichkeit mit der Zunahme der Konzentration der Reagenslösung zu³⁾. Sehr empfindlich ist auch die Reaktion mit Natriumammonium-

¹⁾ W. Böttger, Mikrochemie, Emich-Festschrift, S. 29 (1930), hat für die Empfindlichkeit derselben Reaktion 26 μg für 10 *ccm* gefunden. —

²⁾ Vgl. A. del Campo Cerdan, Ann. Chim. anal. appl. 14, 205 (1909); vgl. diese Ztschrift. 49, 597 (1910). — ³⁾ Die Empfindlichkeit der Reaktion mit Ammoniumoxalat ist auch von N. Schoorl, a. a. O. und von M. Górski, a. a. O. untersucht worden. Die Resultate dieser Untersuchungen stimmen mit den obigen überein.

Hydrophosphat + Ammoniak. Die Reaktion mit Natriumcarbonat ist etwas empfindlicher als die Reaktion mit Ammoniumcarbonat.

Tabelle VIII.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 ccm	1 g des Kations kann nachgewiesen werden in einer Lösung von ccm
1	CaCl ₂ -Lösung I enthält 0,0037 g Ca in 1 ccm	1 ccm 0,5 n-(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ -Lösung . .	5,6	1 802 000
2		1 ccm 2%ige (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ -Lösung	11,2	901 000
3		1 ccm n-(NH ₄) ₂ CO ₃ -Lösung	185,0	54 000
4		1 ccm 2%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	111,0	90 000
5		1 ccm n-NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm 2 n-NH ₃ -Lösung	18,5	541 000
6	SrCl ₂ -Lösung II enthält 0,0066 g Sr in 1 ccm	1 ccm 0,5 n-(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ -Lösung . .	108,0	93 000
7		1 ccm n-(NH ₄) ₂ CO ₃ -Lösung	132,0	76 000
8		1 ccm 2%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	66,0	151 500
9		1 ccm n-NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm 2 n-NH ₃ -Lösung	66,0	151 500
10		1 ccm n-Schwefelsäure	990,0	10 100
11		1 ccm 0,5 n-K ₂ SO ₄ -Lösung	396,0	25 000
12	BaCl ₂ -Lösung I enthält 0,00562 g Ba in 1 ccm	1 ccm 0,5 n-NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ -Lösung . .	84,3	118 600
13		1 ccm n-(NH ₄) ₂ CO ₃ -Lösung	168,6	59 300
14		1 ccm 2%ige Na ₂ CO ₃ -Lösung	112,4	89 000
15		1 ccm n-NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm 2 n-NH ₃ -Lösung	168,6	59 300
16		1 ccm 0,5 n-K ₂ SO ₄ -Lösung	8,43	1 186 000
17		1 ccm n-Schwefelsäure	5,62	1 780 000
18		1 ccm 1%ige (NH ₄) ₂ CrO ₄ -Lösung	8,43	1 186 000
19		1 ccm n-H ₂ SiF ₆ -Lösung	843,0	11 860
20		1 ccm n-Na ₂ SO ₄ -Lösung	5,62	1 780 000

Die obigen Resultate wurden beim Beobachten nach 24 Stdn. erhalten. Bei kürzerer Dauer erhält man für dieselben Reaktionen geringere Empfindlichkeiten.

Es sei hervorgehoben, daß bei allen Versuchen mit verdünnten Calciumchloridlösungen, die positive Resultate gegeben haben, die Abscheidungen krystallin waren, d. h. es bildeten sich nicht kolloide Lösungen oder Suspensionen, wie es bei der Mehrzahl der sonstigen Fällungsreaktionen der Fall ist. Diese Tatsache steht unzweifelhaft mit der chemischen Natur bzw. mit der größeren Löslichkeit des Fällungsprodukts in Zusammenhang und zeigt, daß Kolloiderscheinungen keine bedeutende

Rolle bei der Bestimmung der Empfindlichkeit der chemischen Vorgänge spielen, wenn das Fällungsprodukt verhältnismäßig leicht löslich ist.

2. Systematische Untersuchungen über die Empfindlichkeit der Strontiumreaktionen sind von O. Lutz¹⁾ ausgeführt worden. Die Resultate dieser Bestimmungen stimmen nur teilweise mit denjenigen von Tabelle VIII (S. 106) überein. C. Lüdeking²⁾ und P. Seelhorst³⁾ haben die Empfindlichkeit der Reaktion mit Gipswasser untersucht.

3. Die in Tabelle VIII angegebenen Werte für die Empfindlichkeit der Bariumreaktionen gelten selbstverständlich nur für die dort angegebenen Bedingungen. Spezielle Versuche, bei denen die Konzentration des Natriumsulfats variiert wurde, ergaben, daß bei Verdünnung des Fällungsmittels die Empfindlichkeit der Reaktion ziemlich stark abnimmt.

Am empfindlichsten sind hier die Reaktionen mit SO_4'' und CrO_4'' . Zu beachten ist dabei, daß die Abscheidungen, die beim Zusammenbringen von verdünnten bariumhaltigen Lösungen mit SO_4'' oder CrO_4'' entstehen, bald nach dem Zusammenbringen am besten sichtbar sind. Sie werden beim längeren Stehen grobkristallin und dadurch schwerer sichtbar⁴⁾.

V. Kationen der fünften analytischen Gruppe.

Am empfindlichsten sind hier die Reaktionen der Kationen Ammonium und Magnesium.

Von den Reaktionen des Kalium-Kations ist die Reaktion mit Natriumhexacobaltinitrit am empfindlichsten. Ihre Empfindlichkeit und ebenso die Empfindlichkeit der Reaktionen mit Natriumtartrat, Pikrinsäure, Überchlorsäure usf. hängen stark von der Menge des Reagens ab.

Über die Empfindlichkeit der Reaktionen des Magnesium-Kations liegen Untersuchungen von B. Neumann, a. a. O., N. Schoorl⁵⁾, F. P. Treadwell⁶⁾, von Fr. L. Hahn, H. Wolf und G. Jäger⁷⁾ und von E. Eegriwe⁸⁾ vor.

Die Angaben von O. Lutz⁹⁾ über die Empfindlichkeit des Kaliumnachweises stimmen mit denjenigen der Tabelle IX (S. 108) nicht überein. Das veranlaßte mich, die Versuche von O. Lutz zu wiederholen. Aber auch dabei wurde keine Übereinstimmung erzielt.

¹⁾ Diese Ztschrft. **60**, 433 (1921). — ²⁾ Diese Ztschrft. **29**, 556 (1890). — ³⁾ Dissertation, Weida i. Thür., 1928. — ⁴⁾ O. Lutz, Diese Ztschrft. **60**, 209 (1921), hat die Empfindlichkeiten von mehreren Bariumreaktionen bestimmt. Seine Angaben stimmen nur teilweise mit den obigen überein. M. Górski, a. a. O. hat ebenfalls Reaktionen dieses Kations untersucht.

— ⁵⁾ Pharm. Weekbl. **44**, 121 (1907); durch Chem. Zentrbl. **78**, I, 757 (1907).

— ⁶⁾ Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 14. Aufl., I, S. 55 (1930).

— ⁷⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 1394 (1924); vgl. diese Ztschrft. **66**,

106 (1925). — ⁸⁾ Diese Ztschrft. **108**, 34 (1937). — ⁹⁾ Diese Ztschrft. **59**, 145 (1920). Über die Empfindlichkeit der Kaliumreaktionen siehe auch B. Neumann, a. a. O. und E. Biilmann, diese Ztschrft. **39**, 284 (1900).

Tabelle IX.

Nr.	Die Stammlösung der zu prüfenden Substanz	Volumen und Konzentration des Reagenses und anderer Zusätze	Empfindlichkeit der Reaktion	
			in μg für 10 ccm	1 g des Kations kann nachgewiesen werden in einer Lösung von ccm
1	MgSO ₄ -Lösung I enthält 0,001 g Mg in 1 ccm	1 ccm n-NaNH ₄ HPO ₄ -Lösung + 1 ccm n-NH ₄ Cl-Lösung + 1 ccm n-NH ₃ -Lösung	10	1 000 000
2		1 ccm n-Kalilauge	100	100 000
3	KCl-Lösung I enthält 0,05245 g K in 1 ccm	1 ccm n-Weinsäure-Lösung + 1 ccm 5%ige CH ₃ COONa-Lösung . . .	26 250	380
4		2 ccm 0,25 m-Natriumpikrat- Lösung	13 115	760
5		9 ccm 0,25 m-Natriumpikrat- Lösung	2 623	3 610
6		1 ccm gesättigte Pikrinsäure- Lösung	47 250	210
7		9 ccm gesättigte Pikrinsäure- Lösung	5 250	1 905
8		1 ccm 3,3%ige Natriumpikrat- Lösung	13 115	760
9		5 ccm 3,3%ige Natriumpikrat- Lösung	5 250	1 905
10		1 ccm n-Na ₃ Co(NO ₂) ₆ -Lösung . . .	1 050	9 520
11		1 ccm 0,5 n-Na ₃ Co(NO ₂) ₆ -Lösung .	1 575	6 340
12		1 ccm 10%ige Na ₃ Co(NO ₂) ₆ -Lösung	787	12 710
13		1 ccm n-HClO ₄ -Lösung	78 675	127
14		1 ccm konz.HClO ₄ -Lösung	7 867	1 270
15	NaCl-Lösung I enthält 0,0039 g Na in 1 ccm	1 ccm gesättigte K ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇ - Lösung	1 950	5 128
16		5 ccm gesättigte K ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇ - Lösung	1 170	8 547
17	NH ₄ Cl-Lösung I enthält 0,0034 g NH ₄ in 1 ccm	1 ccm Neblers Reagens	1,2	9 804 000

B. Diskussion der Resultate.

1. In der vorliegenden Arbeit wurden die Empfindlichkeitswerte von zwei Arten von Reaktionen untersucht: Von Farbreaktionen und von Fällungsreaktionen. Ein Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß man keine scharfe Grenze zwischen den beiden Arten von Reaktionen ziehen kann. Viele Reaktionen, die anscheinend typische Fällungs-

reaktionen sind, werden bei der Bestimmung der Empfindlichkeit als Farbreaktionen benutzt. Hierher gehören z. B. die Reaktionen von Ag^+ und Au^{+++} mit Tannin, Hydroxylamin oder Phenylhydrazin, die Reaktionen, die auf den Eigenschaften von ArsenIII-sulfid und AntimonIII-sulfid beruhen usw.

Diese Möglichkeit, manche Reaktionen auf zweierlei Weise bei der Bestimmung der Empfindlichkeit zu benutzen, beruht auf der bekannten Tatsache, daß der schwerlösliche Stoff oft nicht als feste Phase, sondern als kolloide Lösung oder Suspension erscheint (Regel von P. P. von Weimarn), wenn sehr kleine Mengen von einem schwerlöslichen Stoff in einem gegebenen Lösungsmittel entstehen.

Die Versuche ergaben ferner, daß in den meisten Fällen stabile kolloide Lösungen nicht entstehen, wenn die Bedingungen für die Bildung von größeren Mengen der schwerlöslichen Verbindung günstig sind. Mit anderen Worten, die Ausflockung von kolloiden Lösungen wird nicht nur von Elektrolyten, sondern auch von dem Niederschlag selbst hervorgerufen. — Der Kolloidzustand spielt also eine große Rolle bei Fällungsvorgängen, die in sehr verdünnten Lösungen verlaufen; erspielt folglich auch bei der Bestimmung der Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen eine große Rolle.

Bekanntlich ist die Überschreitung des Löslichkeitsprodukts nicht die einzige Bedingung für die Bildung eines Niederschlages. Es erscheinen aber nach der Regel von Wilhelm Ostwald die unbeständigsten Formen zuerst. Davon ausgehend, kommt man zu dem Schluß, daß der kolloide Zustand die unbeständige Form eines Niederschlages ist, die nach und nach in das Gel und schließlich in den grobkristallinen Zustand übergeht. Viele Tatsachen, die bei der Bestimmung der Empfindlichkeit von Fällungsreaktionen nach dem in dieser Arbeit angewendeten Verfahren festgestellt worden sind, bestätigen diese Schlußfolgerung.

2. Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, daß die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen sehr verschieden ist. Die nähere Betrachtung der Versuchsergebnisse zeigt, daß im allgemeinen die Farbreaktionen am empfindlichsten sind, und zwar unabhängig davon, ob die Farbe auf der Bildung von echten oder von kolloiden Lösungen beruht. Das ist aus der Tabelle X (S. 110) zu erschen, in der zum besseren Vergleich die Empfindlichkeit als Verhältnis zwischen der Empfindlichkeit in μg für 10 cm und dem Ionengewicht des entsprechenden Kations angegeben ist.

Es sei vor allem hervorgehoben, daß die auf diese Weise ausgedrückte Empfindlichkeit der empfindlichsten chemischen Reaktionen in engen Grenzen variiert. Das steht unzweifelhaft in Zusammenhang mit der Empfindlichkeit des Gesichtssinnes.

Tabelle X.

Reaktion	Empfindlichkeit
As ³⁺ - Fehling-Lösung - $\text{Na}_2\text{M}_2\text{O}_7$ -Lösung	$24 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - H_2S -Wasser	$4,62 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - Fehling-Lösung	$4,06 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - NH_4S -Lösung	$1,68 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - H_2S - Na_2S -Lösung	$3,94 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - H_2S -Lösung	$11,12 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - Lösung von As_2S_3 in H_2O	$2,22 \cdot 10^{-2}$
Fe ³⁺ - NH_4S -Lösung	$3,58 \cdot 10^{-2}$
Fe ³⁺ - NH_4S -Lösung	$0,75 \cdot 10^{-2}$
Fe ³⁺ - H_2S - Na_2S -Lösung	$3,62 \cdot 10^{-2}$
Fe ³⁺ - Fehling-Lösung	$2,86 \cdot 10^{-2}$
Mn ²⁺ - Fehling - Sn -Lösung	$3,75 \cdot 10^{-2}$
Mn ²⁺ - Fehling-Lösung	$3,75 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - H_2S - Na_2S -Lösung	$3,89 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - NH_4S -Lösung	$2,70 \cdot 10^{-2}$
Mn ²⁺ - Fehling - Sn -Lösung	$2,14 \cdot 10^{-2}$
As ³⁺ - Fehling-Lösung	$1,35 \cdot 10^{-2}$
NH_4^+ - Neßler Reagens	$5,65 \cdot 10^{-2}$

Aus dem oben Gesagten darf man nicht den Schluß ziehen, daß alle Farbreaktionen sehr empfindlich sind. Im Gegenteil, die Versuche zeigen, daß hier ebenfalls große Anstrengungen möglich sind, die von der Farbe und ihrer Intensität abhängen.

Die Farbe der Reagenslösung ist auch von Bedeutung bei der Bestimmung der Empfindlichkeit. Der günstigste Fall liegt vor, wenn die Lösungen, die zusammengebracht werden müssen, farblos und die Reaktionsprodukte stark gefärbt sind. Z. B. $\text{Fe}^{3+} + \text{CNS}^-$; $\text{Bi}^{3+} + \text{K}_2\text{SnO}_3$ usw.

Die eigenschen Eigenschaften der Fluoreszenz und Opaleszenz sind ebenfalls von erheblicher Bedeutung für die Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion.

3. Obwohl bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit keine scharfe Grenze zwischen Farb- und Fällungsreaktionen gezogen werden kann, ist es doch berechtigt, die Fällungsreaktionen als besondere Typen der Reaktionen zu betrachten, da es unzweifelhaft Reaktionen gibt, die nur als Fällungsreaktionen zu betrachten sind.

Es wird gewöhnlich angenommen, daß zwischen der Löslichkeit des Reaktionsproduktes und der Reaktionsempfindlichkeit eine umgekehrte Proportionalität besteht. Das ist unzweifelhaft richtig, wenn man die Erscheinung qualitativ betrachtet. Geht man aber von der qualitativen zur quantitativen Betrachtung der Abhängigkeit über, so wird es klar, daß

sie gar nicht so einfach ist. Das läßt sich an den folgenden Beispielen zeigen.

Es ist bekannt, daß die wahre Löslichkeit von Metallen in indifferenten Lösungsmitteln praktisch gleich Null ist. Davon ausgehend, müßte man annehmen, daß die Empfindlichkeit von Reaktionen, die auf der Entstehung von elementaren Metallen beruht, wenigstens gleich sei. Die Versuchsergebnisse zeigen aber, daß in dieser Beziehung die Mannigfaltigkeit ziemlich groß ist. Sogar für ein und dasselbe Metall erhält man mit verschiedenen Reagenzien verschiedene Empfindlichkeitswerte (vgl. die Reaktionen von Silber und Gold).

Deutlicher ist das aus Tabelle XI zu ersehen, in der einerseits die Löslichkeit einiger Verbindungen und andererseits die Reaktionsempfindlichkeit, die auf Bildung derselben Verbindungen beruht, angegeben ist. Wenn die Empfindlichkeit umgekehrt proportional der Löslichkeit wäre, so hätte man z. B. für die Reaktionen, die auf der Bildung von Quecksilber-, Silber- und Zinksulfid usw. beruhen, viel größere Empfindlichkeiten zu erwarten. Die Änderung der Löslichkeit mit der Änderung der Versuchsbedingungen kann dabei nicht von großer Bedeutung gewesen sein, da z. B. die Reaktionen, bei denen Sulfide entstehen, mit denselben Lösungen von Schwefelwasserstoff-Wasser oder von $n\text{-(NH}_4)_2\text{S}$ -Lösung ausgeführt worden sind.

Tabelle XI.

Verbindung	Löslichkeit Grammol im l (18°)	Empfindlichkeit in μg für 10 ccm
Ag_2S	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$11,95 \cdot 10^{-2}$
PbS	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-2}$
HgS	$5,3 \cdot 10^{-8}$	$13,55 \cdot 10^{-2}$
CuS	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$18,90 \cdot 10^{-2}$
Bi_2S_3	$3,5 \cdot 10^{-7}$	$3,12 \cdot 10^{-2}$
CdS	$0,9 \cdot 10^{-5}$	$19,48 \cdot 10^{-2}$
NiS	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$5,62 \cdot 10^{-2}$
FeS	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$3,58 \cdot 10^{-2}$
MnS	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$41,87 \cdot 10^{-2}$
ZnS	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$175,8 \cdot 10^{-2}$
Fe(OH)_3	$0,45 \cdot 10^{-9}$	$30,45 \cdot 10^{-2}$
Ni(OH)_2	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-2}$
Hg_2Cl_2	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$8,44 \cdot 10^{-2}$
Hg_2Br_2	$7,00 \cdot 10^{-8}$	$6,97 \cdot 10^{-2}$
Hg_2J_2	$3,00 \cdot 10^{-10}$	$5,21 \cdot 10^{-2}$

4. W. Böttger¹⁾ hat die Annahme gemacht, daß die Empfindlichkeit

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 22, 1974 (1909); 25, 1992 (1912); vgl. auch diese Ztschrft. 86, 35 (1931); M. Górski, a. a. O.

chemischer Reaktionen (E) als Summe zweier Faktoren ausgedrückt werden kann:

$$E = L + S,$$

wobei L die Löslichkeit, S die Sichtbarkeit des betreffenden Stoffes bezeichnet. Die Untersuchungen W. Böttgers und seiner Mitarbeiter zeigten, daß nur selten die Versuchsergebnisse mit der Theorie übereinstimmen. Dagegen ist I. M. Kolthoff¹⁾ zu dem Schluß gekommen, daß in der vorstehenden Gleichung S und L keine Konstanten sind. Das stimmt mit meinen Versuchsergebnissen überein, die unzweifelhaft zeigen, daß die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen von mehreren Faktoren abhängt. Die wichtigsten dieser Faktoren sind:

Die Reagensmenge und die Gegenwart von Zusätzen. Da es zur Bestimmung der Empfindlichkeit einer Reaktion erforderlich ist, die Reagenslösung im Überschuß hinzuzusetzen, und da bei den Grenzversuchen die Menge der Substanz, deren Reaktion untersucht wird, im allgemeinen sehr gering ist, so sind die Versuchsbedingungen sehr günstig, um sich über den Einfluß des Fällungsmittelüberschusses, über die Löslichkeit und die anderen Eigenschaften des Reaktionsproduktes zu äußern. Meine Untersuchungen zeigten, daß die Menge des Fällungsmittels die Empfindlichkeit verschiedener Reaktionen verschieden beeinflusst. Bei den meisten Reaktionen steigt die Empfindlichkeit mit der Zunahme des Reagensüberschusses; in anderen Fällen nimmt die Empfindlichkeit mit der Zunahme der Reagensmenge ab; schließlich gibt es auch solche Reaktionen, deren Empfindlichkeit von der Reagensmenge — selbstverständlich nur in gewissen Grenzen — unabhängig ist.

Demzufolge ist die Frage, welche Konzentration die Reagenslösung besitzen soll, von Fall zu Fall zu entscheiden. Bei meinen Untersuchungen wurden Reagenslösungen mit sehr verschiedenen Konzentrationen benutzt.

Nicht geringeres Interesse besitzt der Einfluß von Zusätzen (Elektrolyten) auf die Empfindlichkeit der Reaktionen. Es wurde festgestellt, daß die Gegenwart von Elektrolyten in mehreren Fällen die Empfindlichkeit der Reaktionen begünstigt. Diese Tatsache ist ganz befriedigend mit der Entstehung von kolloidalen Lösungen und mit der ausflockenden Wirkung, die Elektrolyte auf solche Lösungen ausüben, zu erklären. Natürlich kann bei manchen Reaktionen auf dieselbe Weise der Einfluß des Fällungsmittel-Überschusses erklärt werden.

Es sind aber auch Reaktionen bekannt, bei denen die Anwesenheit von Elektrolyten die Empfindlichkeit vermindert. In dieser Hinsicht besitzen Interesse die Untersuchungen von P. Seelhorst, a. a. O., W. Böttger²⁾, C. Lüdeking³⁾, L. Dede und P. Bonin⁴⁾, L. Dede

¹⁾ Diese Ztschrft. **86**, 34 (1931). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 665 (1926). — ³⁾ Diese Ztschrft. **29**, 556 (1890). — ⁴⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **55**, 2327 (1922); vgl. auch diese Ztschrft. **62**, 344 (1923).

und Th. Becker¹⁾, die zeigen, daß die Zugabe von Salzen oder Säuren oft einen unerwarteten Einfluß auf die Empfindlichkeit der Reaktionen $[Ba^{++} + SO_4^{--}; Pb^{++} + H_2S; Cu^{++} + H_2S \text{ usw.}]$ ausübt.

Da die Zusammensetzung der Lösungen, die zur Bestimmung der Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion benutzt werden, von großer Bedeutung für die Empfindlichkeitswerte ist, so müssen die Konzentrationen der angewendeten Lösungen genau angegeben werden. Das gilt sowohl für die Reagenslösung als auch für die Konzentration und die Zusammensetzung der Lösung der zu prüfenden Substanz. Denn die Lösungen von vielen Salzen müssen bekanntlich wegen Hydrolyse angesäuert werden; mit anderen Worten, bei vielen Reaktionen muß die Empfindlichkeit in Gegenwart einer bedeutenden Wasserstoff-Ionen-Konzentration bestimmt werden. Da aber die Wasserstoff-Ionen die Löslichkeit und andere Eigenschaften der schwer löslichen Stoffe beeinflussen, so wird es klar, daß sie auch die Empfindlichkeitswerte beeinflussen können. Auf diese Weise ist die Tatsache wenigstens teilweise zu erklären, daß die Angaben von verschiedenen Verfassern über die Empfindlichkeit ein und derselben Reaktion oft nicht übereinstimmen.

Zu beachten ist ferner auch, daß infolge des chemischen Vorganges die Konzentration der Wasserstoff-Ionen verschieden geändert werden kann; sie kann abnehmen, zunehmen oder praktisch unverändert bleiben. Interessant ist der erste Fall. Die Konzentration der Wasserstoff-Ionen nimmt wesentlich ab, wenn die Reagenslösung alkalisch wirkt. In diesem Falle nimmt die Konzentration der OH' -Ionen zu. Das bedingt selbstverständlich verschiedene Möglichkeiten, die von dem Einfluß der Hydroxyl-Ionen auf die Abscheidung abhängen. Es ist klar, daß die Empfindlichkeit der Reaktion zunehmen wird, wenn ein Überschuß von OH' -Ionen die Löslichkeit des Fällungsprodukts vermindert. Auf diese Weise ist die Tatsache zu erklären, daß oft die Empfindlichkeit der Reaktion eines gegebenen Kations größer ist, wenn als Reagenslösung Kalilauge, Kalilauge + Brom, Ammoniumsulfid usw. benutzt werden.

Die Tatsachen führen also zu dem Schluß, daß von den Fällungsreaktionen diejenigen empfindlicher sind: a) deren Fällungsprodukte weniger löslich sind; b) deren Löslichkeit nicht wesentlich von H' bzw. OH' beeinflusst wird; c) deren Fällungsprodukte gefärbt sind und die Fähigkeit besitzen, zu opalescieren, zu fluorescieren oder gefärbte kolloide Lösungen zu bilden.

5. Ein anderer Faktor, von dem die Werte für die Empfindlichkeit der Reaktionen abhängen, ist die Versuchsdauer. Die Bedeutung dieses Faktors wird gewöhnlich nicht genug beachtet; sie wird noch

¹⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 185 (1926); vgl. diese Ztschrft. **64**, 295 (1926).

größer, wenn man berücksichtigt, daß verschiedene Verfasser die Beobachtungen nach verschiedenen Zeiten angestellt haben. Die Untersuchungen zeigen aber, daß die Mannigfaltigkeit in dieser Beziehung groß ist. Es wurde gefunden, daß in manchen Fällen die Dauer der Beobachtungen die Empfindlichkeitswerte nicht wesentlich beeinflußt. In solchen Fällen kann man selbstverständlich die endgültigen Beobachtungen auch bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen vornehmen. In anderen Fällen hat es sich gezeigt, daß die Versuchsdauer von wesentlicher Bedeutung ist. Es gibt außerdem Reaktionen, die in dieser Hinsicht eine mittlere Stellung einnehmen.

Die Versuchsdauer hat sich, wie erwähnt, bei Farbreaktionen nicht von so wesentlicher Bedeutung gezeigt, und zwar unabhängig davon, ob es sich um echte oder um kolloide Lösungen handelt. Eine Ausnahme von dieser Regel machen solche Reaktionen, bei denen die Färbung von einem langsam verlaufenden chemischen Vorgang bedingt wird. Hierher gehört z. B. die Reaktion von Zink mit Resorcin.

Die Versuchsdauer ist ein wesentlicher Faktor bei solchen Vorgängen, bei denen der Reaktionseffekt die Entstehung eines Niederschlages ist. Man erhält für solche Reaktionen größere Werte für die Empfindlichkeit, wenn die Beobachtungen schnell nach dem Zusammenbringen der Lösungen angestellt werden, und umgekehrt. Der Hauptgrund hierfür ist die Entstehung von farblosen kolloiden Lösungen. Denn damit aus solchen Lösungen eine sichtbare Trübung oder Suspension entstehen kann, ist es notwendig, eine bestimmte Zeit vergehen zu lassen, die von den Eigenschaften des Kolloids abhängt. Es ist dabei zu berücksichtigen, daß es sich um stark verdünnte kolloide Lösungen handelt, die auch in Gegenwart von Elektrolyten große Stabilität zeigen. Folglich sind Reaktionen nicht ausgeschlossen, bei denen auch nach längerer Zeit die kolloiden Lösungen nicht ausflocken. Solche Reaktionen zeigen natürlich kleine Empfindlichkeiten. Hierher gehört z. B. die Reaktion des Zink-Kations mit Ammoniumsulfid.

Das langsame Eintreten des Reaktionseffektes kann auch noch durch die Bildung von übersättigten Lösungen oder durch langsamen Verlauf des Krystallisationsvorganges hervorgerufen werden. Die Versuche zeigen aber, daß solche Fälle nur dann in Frage kommen, wenn das Produkt des Fällungsvorganges verhältnismäßig leicht löslich ist.

Die große Bedeutung der Zeitdauer bei der Bestimmung der Reaktionsempfindlichkeit verlangt, daß die Beobachtungen nicht nur bald nach dem Zusammenbringen der Lösungen gemacht werden. Das ist der Grund, warum bei meinen Bestimmungen die Beobachtungen 24 Stdn. dauerten. Es hat sich gezeigt, daß diese Zeitdauer im allgemeinen ausreicht, um die richtige Grenzemphindlichkeit zu finden. Freilich sind nicht solche Vorgänge ausgeschlossen, die noch längere Zeit verlangen, um das

Reaktionsprodukt sichtbar werden zu lassen. Es versteht sich aber jedenfalls, daß die Zahl solcher Vorgänge viel begrenzter sein wird, wenn die Beobachtungen 24 Stdn. dauern, als wenn sie kurz nach dem Zusammenbringen der Lösungen gemacht werden.

6. Zum Schluß möchte ich einige Worte über die Reproduzierbarkeit und über die Genauigkeit der Werte für die Reaktionsempfindlichkeit sagen. Ein Vergleich der Angaben von verschiedenen Verfassern über die Empfindlichkeit ein und derselben Reaktion zeigt, daß sie oft nicht übereinstimmen. Das gilt besonders für solche Reaktionen, deren Empfindlichkeit gering ist, wie z. B. die meisten der Reaktionen der Alkali- und Erdalkali-Kationen.

Zahlreiche Versuche, bei denen die Reproduzierbarkeit der Empfindlichkeitsbestimmungen untersucht wurde, haben mir gezeigt, daß im allgemeinen die Versuchsangaben gut reproduzierbar sind, wenn man die Versuche unter den gleichen Versuchsbedingungen ausführt. Die Werte für die Empfindlichkeit variieren jedoch, und zwar in manchen Fällen in weiten Grenzen, wenn man die Versuchsbedingungen ändert, z. B. wenn die Konzentration der Reagenslösung geändert wird, oder wenn die Reaktion in Gegenwart von gewissen Zusätzen ausgeführt wird usw. Es sei noch erwähnt, daß die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen um so schlechter ist, je geringer die Empfindlichkeit einer gegebenen Reaktion ist. Das Umgekehrte gilt für diejenigen Reaktionen, deren Empfindlichkeit groß ist.

7. Die Tatsache, daß die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen von so vielen Faktoren beeinflusst wird, erklärt uns befriedigend die Nichtübereinstimmung der Angaben von manchen Verfassern. Diese Erklärung wird noch wahrscheinlicher, wenn man berücksichtigt, daß die Verschiedenheit der Versuchsbedingungen bei den meisten Verfassern sehr groß ist.

Es sei noch hinzugefügt, daß hinsichtlich des Volumens der Empfindlichkeitsproben bei den verschiedenen Beobachtern ebenfalls keine Einheitlichkeit herrscht. Die Wichtigkeit dieser Bedingung bei der Bestimmung der Empfindlichkeit chemischer Reaktionen ist ohne weiteres klar. Wie erwähnt, sind alle meine Bestimmungen bei einem Gesamtvolumen von 10 *ccm* durchgeführt worden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß es unbedingt nötig ist, die Bestimmungen unter ganz bestimmten, streng eingehaltenen Bedingungen auszuführen, damit die Werte für die Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen reproduzierbar sind.

Sofia (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Ferroin als Redoxindikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite.

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut
der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 12. Juli 1938.]

Nach K. Gleu¹⁾ wird das Komplexsalz von EisenII und o-Phenanthrolin als Ferroin, das Komplexsalz von EisenIII und o-Phenanthrolin als Ferriin bezeichnet.

Die Darstellung des Redoxindikators Ferroin geschieht nach G. H. Walden, L. P. Hammett und R. P. Chapman²⁾ in folgender Weise: 1,624 g o-Phenanthrolinhydrochlorid und 0,695 g krystallinisches Ferro-sulfat werden in wenig Wasser gelöst; die Lösung wird auf 100 ccm aufgefüllt.

Walden, Hammett und Chapman bedienten sich des Ferroins als Redoxindikator bei der titrimetrischen Bestimmung von Eisen mit Bichromat und Kaliumpermanganat. H. H. Willard und Philena Young³⁾ haben die Anwendbarkeit des Ferro-Komplexsalzes des o-Phenanthrolins in der Cerimetrie untersucht.

Die vielen vorteilhaften Eigenschaften des Ferroins ließen es als zweckmäßig erscheinen, Versuche über die Anwendbarkeit des Ferroins als Redoxindikator auch bei bromatometrischen Bestimmungen anzustellen.

Diese Versuche zeigten, daß bei Gegenwart freier Halogene das Ferroin als Redoxindikator nicht anwendbar ist. Die weiteren Versuche suchten die Reaktionsbedingungen so zu gestalten, daß aus dem entstehenden Bromwasserstoff und der Bromatlösung freies Brom nicht entsteht. Zu diesem Zweck wurde der Lösung ein Mercurisalz zugefügt, das mit dem erzeugten Bromid ein starkes Komplexsalz bildet. Wenn man aber der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung Mercurioxyd und 1 Tropfen Ferroin-Indikatorlösung zusetzt und nun mit Kaliumbromat titriert, so zeigt sich, daß die rote Farbe des Indikators erst weit nach dem Erreichen des Äquivalentpunktes in Blau umschlägt. Damit ist erhärtet, daß die Reaktion zwischen dem Indikator und dem Bromat zu langsam verläuft. Wenn in einem ähnlich vorbereiteten neuen Versuch die Arsenitlösung stark übertitriert, das Zufließen der Bromatlösung jedoch noch vor dem Farbumschlag beendet und diese Lösung mit einigen Tropfen

¹⁾ Diese Ztschrft. **95**, 305 (1933). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 3908 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 457 (1933). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3260 (1933); vgl. diese Ztschrft. **97**, 398 (1934).

stark verdünnter NatriummetavanadatLösung versetzt wurde, so trat der Farbenumschlag von Rot in Blau sofort ein. Dieser Versuch zeigt somit, daß das Vanadat die Reaktion zwischen Ferroin und Bromat beschleunigt. Wird nun auf Grund dieser Erfahrungen der Arsenitlösung vor der Titration 1 Tropfen verdünnte NatriummetavanadatLösung zugefügt, so bleibt die katalytische Wirkung wider Erwarten aus; die rote Farbe des Indikators bleibt in Gegenwart der Bromatlösung über den Äquivalentpunkt weiter bestehen. Werden jedoch dieser Lösung nachträglich einige Tropfen der verdünnten NatriumvanadatLösung zugefügt, so schlägt die rote Farbe sofort in Blau um. Daraus folgt also, daß das Vanadat die Reaktion zwischen dem Indikator und dem Bromat nicht katalysiert, sondern induziert. Diese Wirkung ist nur dann zu erreichen, wenn Bromat und Vanadat auf die Arsenit-Ionen gleichzeitig einwirken. Die geringe Menge der VanadatLösung muß demnach der Bromatlösung zugefügt werden. Wird auf diese Weise verfahren, so zeigt sich bei der Titration der Arsenitlösung mit Natriummetavanadat enthaltender Bromatlösung der Farbumschlag des Indikators tatsächlich im Äquivalentpunkt.

Läßt man zu der titrierten blaufärbten Lösung nachträglich Arsenitlösung zutropfen, so ist kein Farbumschlag von Blau in Rot wahrnehmbar, d. h. die Ferriinform des Indikators zeigt keine Reaktion mit Arsenit-Ionen; der Indikator ist also irreversibel. Wird jedoch dieser Lösung eine geringe Menge Osmiumsäure zugesetzt, so kehrt die ursprünglich rote Farbe wieder. Infolge der katalytischen Wirkung der Osmiumsäure verhält sich das Ferriin reversibel.

Nun mußte die Menge des Ferroins, des Osmiumtetroxyds und des Natriumvanadats, die bei der Bestimmung der arsenigen Säure mit Kaliumbromat angewendet werden soll, ermittelt werden; weiter war die Menge des zuzufügenden Mercurioxyds, der Grad der Ansäuerung und die für die Titration günstigste Temperatur zu ermitteln.

Die angestellten Versuche zeigten, daß zweckmäßig 1 Tropfen Indikatorlösung der Bestimmungslösung zuzufügen ist. Die Zugabe von mehr Indikatorlösung verursacht eine Verlangsamung der Reaktion in der Nähe des Äquivalentpunktes, es kann dadurch leicht übertitriert werden.

Vom Osmiumtetroxyd sind zweckmäßig 2 Tropfen einer 0,01 m-Lösung anzuwenden. Wird mehr angewendet, so kann leicht das dunkelblau ausfallende metallische Osmium die rote Farbe des Ferroins verdecken.

Vom Natriummetavanadat darf man nur eine ganz geringe Menge anwenden, da diese selbst ein Oxydationsmittel ist, so daß bei Anwendung einer größeren Menge im Laufe der Bestimmung von der Maßlösung weniger verbraucht werden würde.

Wird z. B. in 100 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung 0,01 g Natriumvanadat gelöst, so wird beim Verbrauch von 20 *ccm* Maßlösung um 0,05 *ccm* weniger von dieser zugesetzt werden müssen. Dieser Fehler verringert sich auf 0,02 *ccm*, wenn unter denselben Umständen nur 0,005 g Natriumvanadat angewendet worden sind. Eine Menge von 0,0025 g verursacht keine wahrnehmbare Abweichung. Bei der Ausführung der Bestimmungen wurden 0,0025 g Natriumvanadat angewendet.

Das während der Reaktion erzeugte Bromid wird mit Mercurioxyd gebunden. Je geringer die angewendete Menge des Mercurioxyds ist, um so geringer ist die optimale Konzentration der freien Säure. Die optimale Säurekonzentration für Schwefelsäure wurde zu 2 n gefunden. Dieser Säurekonzentration entspricht die Anwendung von 0,5 bis 1,0 g Mercurioxyd in 50 *ccm* Gesamtflüssigkeit.

Es erwies sich als zweckmäßig, die Bestimmungslösung in der Nähe der Endreaktion auf 40–50° C zu erwärmen, wodurch die Endreaktion beschleunigt wird; beim Zutropfenlassen der letzten Tropfen verkürzt sich dadurch die Wartezeit auf 40–50 Sek.

Auf Grund unserer Erfahrungen ist also die titrimetrische Bestimmung der arsenigen Säure mit Kaliumbromat und Ferroin als Redoxindikator zweckmäßig in folgender Weise durchzuführen:

Die neutrale, Arsenit-Ionen enthaltende Lösung wird mit Wasser auf 30 *ccm* ergänzt und mit 0,5 bis 1,0 g feinpulverisiertem Mercurioxyd und 20 *ccm* 4 n-Schwefelsäure versetzt. Das Lösen des Mercurioxyds kann durch Erwärmen beschleunigt werden; sodann setzt man 1 Tropfen Ferroinlösung und 2 Tropfen einer 0,01 m-Osmiumtetroxydlösung zu. Die vom Indikator rotgefärbte Lösung wird nun mit einer Natriumvanadat enthaltenden 0,1 n-Kaliumbromatlösung so lange versetzt, bis etwa 1 *ccm* vor dem Äquivalentpunkt die rote Lösung einen Stich ins Blaue zeigt und bis weiter etwa 0,2 *ccm* vor dem Endpunkt die rote Farbe zu verblassen beginnt. Nun wird die Lösung auf 40–50° C erwärmt und weiter titriert; nach jedem Zusatz eines Tropfens der Maßlösung wartet man 40–50 Sek., bis die Farbe deutlich in Blau umschlägt.

Die Anforderungen dieser Vorschrift sollen möglichst genau eingehalten werden, da eine Abänderung der Versuchsbedingungen Störungen verursachen kann. Von der Reversibilität des Redoxindikators überzeugt man sich, indem man 1 Tropfen Arsenitlösung zu der bereits titrierten Bestimmungslösung zufügt, wobei die Hellblaufärbung in Rosa umschlägt; ein zweiter Tropfen veranlaßt eine lebhaft rote Farbe.

Die in der Tabelle I (S. 119) zusammengefaßten Versuche wurden nach dem beschriebenen Verfahren durchgeführt.

Die in der Rubrik der errechneten Werte der 0,1 n-Kaliumbromatlösung zusammengestellten Zahlenwerte für 10 und 30 *ccm* Arsenitlösung

wurden auf Grund des titrimetrisch ermittelten Mittelwertes des Kaliumbromatverbrauches für 20 *ccm* Arsenitlösung berechnet.

Tabelle I.

Eingemessen : Etwa 0,1 n-As ₂ O ₃ -Lösung		
10,00 <i>ccm</i>	20,00 <i>ccm</i>	30,00 <i>ccm</i>
Berechnet: 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
9,99 <i>ccm</i>	19,99 <i>ccm</i>	29,98 <i>ccm</i>
Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
10,01 <i>ccm</i>	19,98 <i>ccm</i>	29,96 <i>ccm</i>
9,99 „	20,00 „	29,98 „
9,98 „	20,00 „	29,96 „
10,00 „	19,98 „	29,97 „
9,99 „	20,01 „	29,99 „
10,02 „	19,99 „	29,96 „
Mittel: 10,00 <i>ccm</i>	19,99 <i>ccm</i>	29,97 <i>ccm</i>
Unterschied zwischen der berechneten und der verbrauchten Menge Kaliumbromatlösung		
+ 0,01 <i>ccm</i>	± 0	— 0,01 <i>ccm</i>

Die geringe Abweichung der Werte der parallelen Versuche zeigt, daß die Endreaktion scharf zu beobachten ist.

Zum Beweis dafür, daß der Indikator den wirklichen Endpunkt der Titration anzeigt, haben wir 20 *ccm* derselben Arsenitlösung auch potentiometrisch titriert. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Eingemessen: 20 <i>ccm</i> etwa 0,1 n-As ₂ O ₃ -Lösung	
Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung	
Potentiometrische Bestimmung	Angewendeter Indikator: Ferroin
20,015 <i>ccm</i>	19,98 <i>ccm</i>
19,995 „	20,00 „
20,005 „	20,00 „
	19,98 „
	20,01 „
	19,99 „
Mittel: 20,005 <i>ccm</i>	Mittel: 19,99 <i>ccm</i>

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Werte der potentiometrischen Bestimmungen mit denen der unter Benutzung von Ferroin durchgeführten Titrationen übereinstimmen.

Über die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

Von

J. Jány und A. Morvay.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Lederfabrik Gebr. Mauthner und Co.
in Ujpest (Ungarn).

[Eingegangen am 25. Juli 1938.]

Für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl sind sehr zahlreiche Ausführungsformen vorgeschlagen worden, woraus man deutlich ersieht, daß bei dieser Methode überall gewisse Schwierigkeiten aufgetreten sind. Die erste wesentliche Änderung erfuhr die Originalmethode von J. Kjeldahl¹⁾ durch H. Wilfarth²⁾, der einen Zusatz von Kupfer oder Quecksilber zwecks Beschleunigung der Reaktion vorschlug. Eine nennenswerte Änderung wurde dann von O. Böttcher³⁾ eingeführt, indem er das Abdestillieren des Ammoniaks unter Zusatz von Zinkstaub ausführte.

Die neueren Abänderungen der Methode wollten vor allen Dingen die Abkürzung der Zerstörungsdauer erzielen. V. Kubelka⁴⁾ wollte dies durch Zusatz von Kaliumpermanganat, die offizielle Kommission der Lederindustrie-Chemiker⁵⁾ durch vorherigen Aufschluß mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung erreichen. Eine Reihe von neueren — besonders englischen — Autoren⁶⁾ verwendet Selen als hochwirksamen Katalysator bei der Zerstörung.

Bei der kritischen Betrachtung dieser Abänderungen muß man zunächst den Umstand berücksichtigen, daß die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Mikromethoden nur dann berechtigt sind, wenn wenig Substanz zur Verfügung steht; das Arbeiten mit Mikrobüretten und stark verdünnten Lösungen ist umständlicher und die Indikatorumschläge sind weniger scharf. Es erscheint daher zwecklos, die wohlbewährten Mikro-Kjeldahlmethoden der Biochemie auch auf Kohle- oder Lederuntersuchungen zu übertragen.

Die meisten Autoren bezeichnen als Maßstab der Brauchbarkeit der Methode die Zeit, welche die Zerstörung in Anspruch nimmt. Dies ist

¹⁾ Diese Ztschrft. **22**, 366 (1883). — ²⁾ Chem. Ztg. **9**, 286 u. 502 (1885); vgl. diese Ztschrft. **24**, 455 (1885). — ³⁾ Landw. Vers.-St. **41**, 170 (1892); vgl. diese Ztschrft. **33**, 611 (1894). — ⁴⁾ V. Kubelka und V. Němec, Collegium 1936, S. 689. — ⁵⁾ VAGDA Gerbereichemisches Taschenbuch 1932, S. 166. — ⁶⁾ J. Tennant, H. L. Harrel und A. Stull, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 410 (1932); vgl. diese Ztschrft. **96**, 298 (1934). — Ch. F. Poe und Margaret E. Nalder, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 189 (1935); vgl. diese Ztschrft. **107**, 436 (1936).

bestimmt falsch, weil auch die schnellste Methode wertlos ist, wenn ein Teil des Stickstoffs dabei verloren geht. Die Möglichkeit, daß der Stickstoff teilweise als solcher entweichen kann, ist ja gegeben, und eben diese Verluste haben zum Versagen der Kjeldahlmethode in der Kohlenanalyse geführt, wo diese durch die komplizierte Methode von Dumas¹⁾ ersetzt werden mußte.

Die Methode läßt sich mit der größten Sicherheit für die Bestimmung von Amino-Stickstoff verwenden, kommt also in erster Reihe für die Analyse von Eiweißstoffen und deren Abkömmlingen in Betracht, weil diese aus Aminosäuren aufgebaut sind. Besonders wichtig ist die Feststellung des Stickstoffgehaltes für die analytische Beurteilung der verschiedenen Ledersorten; es läßt sich nämlich durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit dem experimentellen Faktor 5,62 der Gehalt an echter Hautsubstanz berechnen.

Zur Gewinnung des Stickstoffs muß die Bindung Gerbstoff-Hautsubstanz gelöst werden, die Hautsubstanz wird weiter zu Aminosäuren abgebaut, diese werden in Ammoniak übergeführt. Neben dieser hydrolytischen Aufspaltung finden auch oxydative Vorgänge statt, indem der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser oxydiert wird. Das Ende der Reaktion ersieht man ausschließlich aus den oxydativen Vorgängen, indem die Flüssigkeit hell wird, wenn der Kohlenstoff vollkommen verbrannt ist. Es wird gewöhnlich angenommen, daß der angewendete Katalysator um so besser wirkt, je schneller dies eintritt.

Die starke Förderung der oxydativen Zerstörung erscheint uns jedoch aus dem Grunde bedenklich, weil dabei die Möglichkeit zum Entstehen von elementarem Stickstoff geboten wird. Der Prozeß soll nach Möglichkeit so geleitet werden, daß die hydrolytische Abspaltung der Aminogruppen ohne jeglichen oxydativen Angriff an denselben stattfindet. Der eine von uns (J.) hat auch tatsächlich schon früher festgestellt, daß starke Oxydationsmittel die Resultate ungünstig beeinflussen, indem zu wenig Stickstoff erhalten wird.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir sowohl auf die Mikromethoden als auch auf die Oxydationsmittel verzichtet und unsere Versuche mit zwei Katalysatoren, nämlich mit dem altbewährten metallischen Quecksilber und mit dem besonders wirksamen Reaktionsgemisch von F. M. Wieninger²⁾ ausgeführt, das selen- und kupferhaltig ist.

Für die Bestimmungen wird zweckmäßig eine etwa 0,04 g elementarem Stickstoff entsprechende Menge des Leders verwendet. Dementsprechend schlägt die offizielle Vorschrift für die Untersuchung von Sohl-

¹⁾ W. Fritsche, Brennstoffchemie 2, 365 (1921); vgl. diese Ztschrft. 64, 120 (1924); 66, 73 (1925). — ²⁾ Wochenschrft. f. Brauerei 53, 251 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 4264 (1936).

leder eine Einwage von etwa 0,6 g vor¹⁾), weil das Sohleder durchschnittlich 7% N enthält. Von Chromleder mit dem höheren N-Gehalt von etwa 12% nimmt man natürlich entsprechend weniger (0,35–0,40 g).

Dieselbe Vorschrift gibt die Menge der zu verwendenden Schwefelsäure mit 7 *ccm* an. Die Anwendung dieser kleinen Schwefelsäuremengen hat den Vorteil, daß bei der Neutralisation weniger Natriumsulfat gebildet und dadurch ein weitgehendes Abdestillieren des Ammoniaks ermöglicht wird, doch tritt dabei ziemlich starke Verteerung auf, und es werden gewisse Anteile des Stoffes an den oberen Gefäßwandungen niedergeschlagen, die der Gefahr des Stickstoffverlustes ausgesetzt sind. Der eine von uns (J.) hat bereits im Verlauf längerer Serienanalysen festgestellt, daß für die vorgeschriebene Einwage eine Schwefelsäuremenge von 30 *ccm* zur Vermeidung derartiger Verluste unerlässlich ist, und wir haben daher unsere Versuche abwechselnd in Gegenwart von 7 bzw. von 30 *ccm* Schwefelsäure ausgeführt.

Verwendet man nur 7 *ccm* Schwefelsäure, so läßt sich die Destillation im geschlossenen System laut Vorschrift¹⁾ leicht ausführen. Bei der Anwendung von 30 *ccm* tritt jedoch trotz des Zusatzes von Siedesteinen oder Bimssteinpulver vorzeitiges Stoßen auf; in diesem Fall ist ein Zusatz von Zinkstaub unentbehrlich. Der Zinkstaub darf jedoch nur der alkalischen Lösung zugesetzt werden, und somit muß man die Neutralisation im offenen Gefäß ausführen, wobei natürlich die Möglichkeit zum Entweichen geringer Ammoniakmengen besteht.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir die Stickstoffbestimmung nach folgenden Methoden parallel ausgeführt:

Methode I.

Die Einwage wird in einem 700 *ccm* fassenden Kjeldahlkolben mit 30 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen metallischem Quecksilber versetzt. Das Erhitzen erfolgt mit direkter Flamme, die man 1–1½ Stdn. klein stellt, später so weit verstärkt, daß die Schwefelsäure gleichmäßig siedet. Nach 3–4 Stdn. ist die Zerstörung beendet.

Jetzt verdünnt man die Flüssigkeit mit 200 *ccm* Wasser, kühlt stark ab, neutralisiert mit 120 *ccm* reiner Natronlauge (38° Bé), setzt dann 20 *ccm* 6%ige Schwefelnatriumlösung und 3 g Zinkstaub zu und schließt an den Destillierapparat an.

Das Erhitzen erfolgt auf dem gewöhnlichen Asbestdrahtnetz so lange, bis sich Natriumsulfat auszuschcheiden beginnt. In der Vorlage befinden sich 50 *ccm* 3%iger Borsäurelösung. Nach beendeter Destillation beträgt das Volumen etwa 350–400 *ccm*.

Die Flüssigkeit wird nun mit 0,2 n-Salzsäure unter Zusatz von

¹⁾ VAGDA Gerbereichemisches Taschenbuch 1933, S. 164.

Methylorange titriert. Trotz der hohen Verdünnung merkt man den Umschlag bei der Anwendung von 0,2 n-Säure mit genügender Schärfe.

Methode II.

Das Aufschließen und Verdünnen erfolgt wie bei der Methode I, dann werden 2 Löffelchen Bimssteinpulver zugegeben. Der Kolben wird hierauf sofort an den Destillierapparat angeschlossen. Man setzt die 120 *ccm* Natronlauge, gemischt mit 100 *ccm* Wasser, durch einen Trichter zu, dessen Abschlußrohr am Boden des Kolbens endigt. Die 100 *ccm* Wasser sind nötig, um die heftige Reaktion zwischen Säure und Lauge zu mäßigen und ein etwas weitgehendes Destillieren ohne Stoßen zu ermöglichen. Nach der Lauge setzt man auch das Schwefelnatrium zu und destilliert bis zum beginnenden Stoßen. Ein beträchtlicher Anteil der Flüssigkeit bleibt dabei im Kolben zurück. Vorlagelösung und Titration sind dieselben wie bei Methode I.

Methode III.

Das Aufschließen erfolgt mit 7 *ccm* konz. Schwefelsäure und 1 Tropfen Quecksilber. Der Aufschluß ist schwer ausführbar, weil starke Teerbildung auftritt. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 60 *ccm* Wasser, kühlt ab, setzt Bimssteinpulver zu und schließt an den Destillierapparat an. Zum Neutralisieren werden 30 *ccm* Natronlauge (38° Bé), die mit 50 *ccm* Wasser gemischt worden sind, und nachher 20 *ccm* Schwefelnatriumlösung verwendet. Die Destillation verläuft ohne irgendwelche Schwierigkeit; es tritt kein Stoßen ein, weil wenig Natriumsulfat zugegen ist.

Nachdem die Neutralisation im geschlossenen System hier keine Schwierigkeiten bereitet, haben wir auf Versuche mit Zinkstaub verzichtet.

Methode IV.

Das Aufschließen geschieht wie bei der Methode I, jedoch wird statt mit Quecksilber mit Wieningers Reagens gearbeitet. Zur Neutralisation benötigt man 125 *ccm* Natronlauge (38° Bé), weil ein Zusatz von Schwefelnatrium überflüssig ist. Der Verlauf sämtlicher Operationen ist genau derselbe wie bei der Methode I.

Methode V.

Aufschluß und Verdünnung erfolgen wie bei der Methode IV, die Neutralisation geschieht im geschlossenen System wie bei Methode II, jedoch mit 125 *ccm* Natronlauge.

Methode VI.

Der Aufschluß wird wie bei der Methode III mit Wieningers Reagens anstatt mit Quecksilber vorgenommen. Die sonstigen Operationen entsprechen der Methode III.

Da die Destillation auch hier tadellos verlief, war der Zusatz von Zinkstaub auch in diesem Falle überflüssig.

Alle 6 Methoden wurden sowohl für die Analyse von vegetabilisch gegerbtem Sohlleder als auch von Chrom-Oberleder verwendet. Je ein größeres Stück beider Ledersorten wurde auf die offiziell vorgeschriebene Weise¹⁾ zerkleinert und in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt. Die erhaltenen Resultate wurden nicht in Stickstoffprozenten, sondern — dem in der Lederanalyse üblichen Brauch entsprechend — mit 5,62 multipliziert, in Prozenten „reiner Hautsubstanz“ ausgedrückt. Es wurden dabei folgende Werte erhalten:

Methode	Bestimmung			Mittelwert	Maximale Abweichung zwischen zwei Parallel- Bestimmungen
	I	II	III		
	o/o	o/o	o/o		
I. Sohlleder.					
I	37,03	36,84	36,91	36,93	0,19
II	35,80	34,73	34,87	35,13	1,07
III	36,71	35,42	35,86	36,00	1,29
IV	36,63	36,62	36,54	36,60	0,09
V	34,73	34,50	35,75	34,99	1,25
VI	36,55	36,47	36,56	36,53	0,09
II. Chrom-Oberleder.					
I	71,96	72,01	71,80	71,92	0,21
II	69,09	70,15	68,21	69,15	1,94
III	67,79	69,28	67,56	68,21	1,72
IV	69,81	69,76	69,64	69,74	0,17
V	69,16	67,19	67,86	68,07	1,97
VI	69,75	69,60	69,61	69,65	0,15

Auf Grund dieser Ergebnisse kann über die angewendeten Methoden folgendes ausgesagt werden:

Die Methoden II bzw. V (Destillation ohne Zinkstaub bei Anwesenheit von viel Schwefelsäure) kommen überhaupt nicht in Betracht, weil die Schwankungen der Resultate zu groß sind.

Die Methode III, bei der der Aufschluß mit wenig Schwefelsäure unter Zusatz von Quecksilber durchgeführt wurde, scheidet aus demselben Grunde aus.

Dagegen läßt sich der Aufschluß mit wenig Schwefelsäure tadellos ausführen, wenn man statt Quecksilber Wieningers Reagens verwendet.

¹⁾ VAGDA Gerbereichemisches Taschenbuch 1938, S. 164.

Bei der Anwendung dieses Stoffes stimmen die Resultate ausgezeichnet, gleichviel ob man den Aufschluß mit viel (Methode IV) oder mit wenig (Methode VI) Schwefelsäure ausführt.

Trotz dieser guten Übereinstimmung der erhaltenen Werte halten wir das Quecksilber für den besseren Katalysator und die Methode I für die beste unter den angeführten Verfahren. Zwar findet man hier etwas größere Differenzen zwischen den einzelnen Parallelbestimmungen, doch sind alle Werte bedeutend höher als bei der Anwendung von Selenreagens. Dies kann nur durch die Annahme erklärt werden, daß die Anwendung des letzteren Stickstoffverluste verursacht, die zu niedrige Resultate herbeiführen.

Nachdem die übrigen Bestimmungsmethoden, wie z. B. die Verbrennung der Substanz im Wasserstoffstrom¹⁾ in einfach eingerichteten Laboratorien nicht ausgeführt werden können, halten wir den Aufschluß unter Zusatz von Quecksilber und viel Schwefelsäure für die beste Bestimmungsform, die Resultate von hinreichender Genauigkeit liefert.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

P. Haas.

Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse. Um brauchbare und kennzeichnende Krystallformen zu erhalten, sucht W. Böttger²⁾ (mit G. Kramer) bei Krystallfällungen auf dem Objektträger die Bedingungen nachzuahmen, die bei Krystallabscheidungen in Pflanzenzellen auftreten. Der eine der Reaktionsteilnehmer wird in fester Form und winziger Menge mit einer Lösung des anderen Stoffes zur Umsetzung gebracht. 1. Prüfung auf Silberhalogenid. Bei der Prüfung einer mit Silbernitrat erhaltenen Fällung auf Silberchlorid erhält man besser ausgebildete und größere Krystalle dadurch, daß man ein kleines Körnchen des Niederschlags mit konzentriertem Ammoniak behandelt und die Lösung abschleppt. Versetzt man eine an Silberbromid gesättigte Lösung nach Filtrieren mit dem dreifachen Volumen an konzentriertem Ammoniak und bedeckt den ganzen Objektträger mit einem Uhrglas, so erhält man anfänglich dünne Tafeln von blaugrauer Farbe und drei- bis sechseckigem Umriß. 2. Beim Nachweis von Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat erhält man gut ausgebildete und kennzeichnende Krystalle wie folgt: Man bringt ein winziges Körnchen der festen Probe an den Rand eines Tröpfchens 0,1%iger Natriumammoniumhydrophosphat-Lösung. Wenn nicht schon jetzt Krystallbildung auftritt, nähert

¹⁾ C. van der Hoeven, Collegium 1933, S. 532. — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 47 (1936).

man den umgekehrten Objektträger auf einen Augenblick der Mündung einer offenen Flasche mit verdünntem Ammoniak. Diese Krystallbildung und die Silberbromidfällung sind im Original abgebildet.

Th. A. Thomson¹⁾ versucht, das coloriskopische Verfahren von F. Emich²⁾ mit veränderter Arbeitstechnik mit den Reagenzien auszuführen, die zu einigen bewährten Tüpfelreaktionen von F. Feigl angewendet werden. Das Verfahren Emichs hatte darin bestanden, dickwandige Capillaren mit der zu untersuchenden Lösung zu füllen und sie zwischen Objektträger und Deckglas zu mikroskopieren. — Man benötigt u. a. 1. 10 cm lange Capillaren (a: etwa 0,6 mm lichte Weite; b: etwa 0,2 mm lichte Weite), die in einem Capillarenständer nach F. Emich aufbewahrt werden. 2. Reinste Reagenzien, womöglich „zur Mikroanalyse“. — Arbeitsweise: Eine Capillare a wird in zwei je 5 cm lange Stücke geschnitten, von denen das eine bei der Analyse als Kontrolle dient. Man läßt die Probelösung (1:10000) in etwa 2 cm Länge eintreten und setzt Reagens zu; an jedem Ende der Capillare sollen 5 mm frei bleiben. Man verschmelzt das Ende, das von der dichteren Lösung am weitesten entfernt ist, mit dem Mikrobrenner und zentrifugiert die a-Capillaren 1 Min., die b-Capillaren 2 Min. bei je 2000 Umdrehungen/Min. Nun wird die Capillare unterhalb des Meniscus durchgeschnitten und bei axialer Betrachtung, am besten bei Tageslicht, mikroskopiert. Das zugeschmolzene Capillarenende berührt einen Objektträger senkrecht an einer Stelle, auf die ein Wassertropfen aufgesetzt ist. Sobald bei immer stärkeren Verdünnungen der Probelösung noch eine positive Reaktion im a-Röhrchen eintritt, versetzt man die letzte Verdünnung in einer b-Capillare mit Reagens; man beginnt mit einer 2 cm hohen Säule und verkleinert sie schließlich auf etwa 1 cm. Es lassen sich so Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen bestimmen. Sollte in b-Capillaren eine Säule von mehr als 1,5 cm Gesamtflüssigkeit sogar bei der Kontrolle eine unbestimmte Färbung zeigen, so verkürzt man Versuchs- und Kontrollröhrchen auf 1 cm. Sind die Reagenzien gefärbt, so ist es besser, die Capillare mit Reagens nur durchzuspülen. Das ist in den unten angeführten Beispielen zumeist der Fall. Wenn es im Original nicht ausdrücklich erwähnt ist, wird, wie soeben beschrieben, gearbeitet; es werden die von F. Feigl³⁾ angegebenen Reagenzien verwendet und die dort angeführten Reaktionsfärbungen erhalten. — Beispiele: Kupfernachweis mit α -Benzoinoxim. Die Capillare kann vorher mit Ammoniak durchgespült werden oder nicht. — Chromnachweis: A. mit Diphenylcarbazid, B. mit Benzidin. — Kobaltnachweis: A. mit Rubeanwasserstoffsäure, B. mit α -Nitroso- β -naphthol. — Quecksilbernachweis mit Diphenylcarbazon oder mit Diphenylcarbazid. — Mangannachweis mit Benzidin nach Durchspülen der Capillare mit 0,1 n-Natronlauge. — In manchen Fällen läßt man vor oder nach dem Reagenszusatz 1 Min. bis zur Beobachtung verstreichen. Die

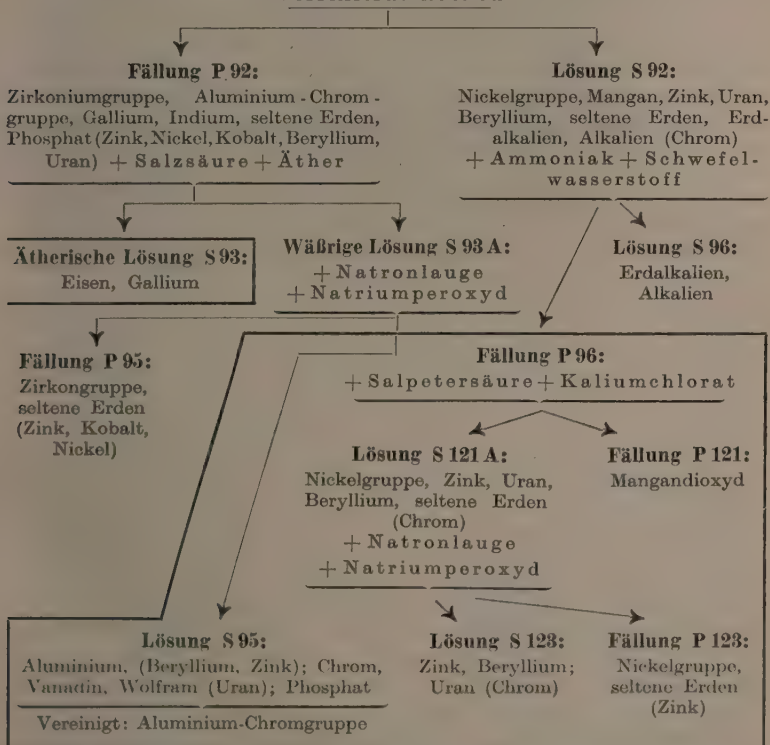
¹⁾ Mikrochemie 21, 209 (1937). — ²⁾ Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 61 (1926). — ³⁾ Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl. (1935); weiterhin als „Tü. R., 2. Aufl. (1935)“ bezeichnet.

Erfassungsgrenzen sind immer, und zwar bedeutend niedriger, die Grenzkonzentrationen aber nur manchmal niedriger als die in F. Feigl's Lehrbuch angegebenen.

A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes¹⁾ dehnen ihre Untersuchungen über mikro-qualitative Trennungsgänge auf die Ammoniumsulfidgruppe aus. Die angewendeten Methoden schließen sich sehr eng an den Gang von A. A. Noyes und W. C. Bray²⁾ an, mit Ausnahme der „Chromgruppe“³⁾. Nach Noyes und Bray werden die Elemente der üblichen Ammoniumsulfidgruppe durch eine Natriumacetatgruppe unterteilt. Zur besseren Übersicht wird einleitend das 1. Schema⁴⁾ der Originalarbeit wiedergegeben:

Lösung S 71:

Filtrat von der Schwefelwasserstoff-Fällung + Ammoniumacetat + Ferrinitrat kochen



¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 3 (1936). — ²⁾ A system of qualitative analysis for the rare elements (1927); vgl. diese Ztschrift. 96, 259 (1934). — ³⁾ Unter „Gruppen“ sind in diesem Referat, wenn nichts anderes angegeben ist, die Gruppen nach Noyes und Bray zu verstehen.

— ⁴⁾ Die eingerahmten Abschnitte werden in diesem Referat behandelt.

Es werden folgende Behelfe und Arbeitsweisen häufiger angewendet: 1. Zentrifugenspitzgläser von 0,6—0,9 *ccm* Inhalt mit verjüngten Bodenteilen, in denen die Volumina kleiner Fällungen geschätzt werden können. 2. Wenn nicht besonders erwähnt, erfolgt das Abdampfen in den Spitzgläsern, die in einem siedenden Wasserbad stehen, unter Aufblasen filtrierter Luft. Um eine nichtwäßrige Lösung unter Luftdurchblasen zur Trockne einzudampfen, stellt man das Spitzglas in einen mit Thermometer versehenen Aluminiumblock. Der Trennungsgang selbst kann hier nur in den Hauptzügen wiedergegeben werden. Einzelheiten sind im Original nachzulesen.

Isolierung und Identifizierung des Galliums¹⁾. S 93 wird abgedampft und der Rückstand mit Salzsäure und Quecksilber im Wasserbad verrührt. Die abgetrennte Lösung S 94, die EisenII-chlorid und GalliumIII-chlorid enthält, wird mit Äther extrahiert. Die Ätherschicht S 94 B wird zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen. In der Lösung wird das GalliumIII als Hydroxyd gefällt und sedimentrisch geschätzt. Als Bestätigungsnachweis wird GalliumIII-ferrocyanid aus der salzsauren Lösung dieses Niederschlages gefällt. Nach diesem Gang läßt sich 1 Teil Gallium von 1000 Teilen Eisen trennen.

Analyse der Ammoniumsulfidfällung. P 96 wird mit Salpetersäure abgeraucht. Aus der Lösung wird Mangandioxydhydrat mit Kaliumchlorat gefällt (P 121). Dieses wird durch Überführen in Permanganat identifiziert. S 121 A ergibt bei Behandlung mit Natronlauge und Natriumperoxyd einerseits P 123, die Nickelgruppe [Hydroxyde von KobaltIII, NickelII, seltenen Erden (Zink)] andererseits S 123.

Analyse der Nickelgruppe. Die salzsaure Lösung von P 123 wird abgedampft, der Rückstand in Wasser gelöst; aus der mit Essigsäure und Ammoniumacetat versetzten Lösung werden bei 70–80° Kobalt, Nickel und Zink mit Schwefelwasserstoff ausgefällt (P 123 A). S 123 A enthält die seltenen Erden, die mit Ammoniak gefällt werden (P 123 B). Aus dem Sulfidgemisch wird das Zink mit Salzsäure herausgelöst (S 124); es bleibt P 124 zurück. S 124 wird durch Behandlung mit Natronlauge und Natriumperoxyd von Verunreinigungen (Kobalt, Nickel) befreit (P 124 A), während aus der verbleibenden Lösung S 124 A Zink mit Ammoniumsulfid abgeschieden wird. P 124 A wird zusammen mit P 124 gelöst und die Lösung nach Zusatz von Kaliumchlorat abgedampft. Der Rückstand wird in Essigsäure gelöst. Das Kobalt wird als Kaliumkobaltinitrit gefällt, das Filtrat davon mit Salzsäure eingedampft und in der Lösung des Rückstandes das Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt. Aus der verbleibenden Lösung S 125 A werden die seltenen Erden mit Ammoniak als Hydroxyde gefällt (P 125 B); die Fällung wird mit P 123 B vereinigt. Ihre Menge sowie die der Zinksulfid- und der Nickel-dimethylglyoximfällung werden sedimentrisch geschätzt. Grenzverhältnisse: Co: Mn = 1:1000; Co: Ni = 1:500; (Co, Ni): Zn = 1:1000; La:(Co, Ni) = wenigstens 1:50; Mn:Zn = wenigstens 1:1000; Mn:Co = wenigstens 1:1000; Ni:Co = 1:100; Zn:Co = 1:100; Zn:Ni = 1:100.

¹⁾ Mit „S“ sind weiterhin Lösungen, mit „P“ Fällungen bezeichnet.

Trennung der Aluminium- und der Chromgruppe: Die vereinigten, schwach salpetersauren Lösungen S 95 und S 123 werden mit 2 m-Natriumbicarbonatlösung behandelt, um Aluminium, Beryllium, Zink (etwas Uran), (Aluminiumgruppe) (P 101) von Chrom, Uran, Vanadin, Wolfram (Chromgruppe) (S 101) zu trennen.

Die Analyse der Aluminiumgruppe unterscheidet sich von den Angaben von Noyes und Bray nur dadurch, daß das Zink elektrolytisch abgeschieden wird: Die salzsaure Lösung von P 101 wird eingedampft, der Rückstand mit 6 m-Salzsäure und Äther aufgenommen und die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Sobald sich die Salzsäure- und die Ätherschicht vermischt haben, bringt man das Spitzröhrchen auf $\frac{1}{2}$ Stde. in eine Sättigungskammer (Abb. 6). 5 cm vom unteren Ende des Einleitungsrohrs sind an dieses vier Glasringe angeschmolzen, in die die Spitzröhrchen passen. Der Chlorwasserstoff wird in einem Apparat entwickelt, dessen Ableitungsrohr durch einen Schliff mit der Sättigungskammer verbunden ist. Das ausfallende Aluminiumchlorid (P 111) wird sedimetrisch geschätzt und als Caesiumaluminiumsulfat auf dem Objektträger identifiziert. S 111 wird in alkalischem Medium in dem von A. Benedetti-Pichler¹⁾ angegebenen Mikroapparat elektrolysiert. Die Abscheidung P 113 wird gelöst, das Zink als Sulfid gefällt und als Zink-Kupfermercurirhodanid identifiziert. Der neutralisierte Elektrolyt wird zur Trockne eingedampft. Nach Aufnehmen mit Wasser wird mit Ammoniak gefällt, die Fällung zweimal nacheinander in Essigsäure gelöst und abgedampft. Das Berylliumsalz wird mit trockenem Chloroform herausgelöst (S 115). Rückstand P 115 wird mit 1%iger Natriumbicarbonatlösung erwärmt; nach Abzentrifugieren der Fällung wird die Flüssigkeit mit Salzsäure gekocht. Man macht ammoniakalisch, zentrifugiert, löst die Fällung in Salzsäure und weist das Uran als Kaliumuranyl-ferrocyanid nach.

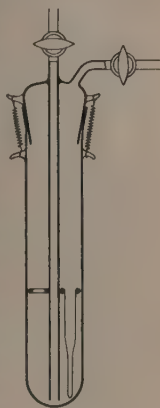


Abb. 6.

Das Beryllium in S 115 wird folgendermaßen nachgewiesen: Die Chloroformschicht wird nach Verrühren mit Wasser und Zentrifugieren zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Salpetersäure abgeraucht und mit Wasser aufgenommen; die Lösung wird deutlich ammoniakalisch gemacht und im Wasserbad erhitzt. Das ausfallende Berylliumhydroxyd wird sedimetrisch geschätzt. Bestätigung: Man behandelt das Hydroxyd mit etwa 0,2 m-Natronlauge, bis eine Lösung von 10 γ Beryllium/cmm entsteht, und saugt diese in eine Capillare von 0,6--0,8 mm Lumen ein. Man bringt auf einen Objektträger eine Lösung von 0,05% Chinalizarin in 0,2 n-Kalilauge und läßt sie in die Capillare eintreten. Der Capillareninhalt wird auf einen Objektträger ausgeblasen und wieder in die Ca-

¹⁾ Diese Ztschrft. 70, 257 [insbes. S. 268] (1927).

pillare eingesaugt. Das leere Ende der Capillare wird zugeschmolzen und die Lösung in dieses Ende zentrifugiert. Daneben wird ein Blindversuch angesetzt. Beide Capillaren werden in gleicher Länge abgeschnitten und ähnlich wie im vorigen Referat mikroskopisch verglichen. Das berylliumhaltige Röhrchen zeigt Blaufärbung, der Blindversuch ist lebhaft purpurrot. Grenzverhältnisse: $\text{Be}:\text{Zn} = 1:1000$ und $1000:1$; $\text{Al}:(\text{Be}, \text{Zn}) = 1:1000$ und $1000:1$.

Analyse der Chromgruppe¹⁾: I. Verfahren: Man säuert S 101 mit Salpetersäure eben an und verdampft zur Trockne, was zweimal wiederholt wird; nach Aufnehmen mit 100 *cm* Wasser wird $\frac{1}{6}$ der Lösung (S 1102) mit 6 m-Salpetersäure und Bleinitratlösung versetzt. Das ausfallende Bleichromat (P 1103) wird sedimentrisch geschätzt. Als Bestätigungsnachweis wird die Überchromsäureprobe angestellt. Die restlichen $\frac{5}{6}$ von S 1102 werden mit wenig 5 m-Natriumchloridlösung in einem 1 *ccm*-Porzellantiegel im Heizblock auf 210° erhitzt und tropfenweise mit 70–72%iger Perchlorsäure versetzt. Die Temperatur bleibt längere Zeit auf dieser Höhe. Nach Entweichen des Chromylchlorids wird der Rückstand mit Schwefelsäure versetzt und zentrifugiert. Eine etwa auftretende weiße Fällung (P 1104 A) wird mit starker Salzsäure gewaschen und mit Stannochlorid-Salzsäure auf Wolfram geprüft. S 1104 A wird unter Eiskühlung mit 3%iger wäßriger Kupferronlösung versetzt und zentrifugiert. P 1106: Das Vanadiumkupferronat wird mit 10%iger kupferronhaltiger Schwefelsäure gewaschen und mit Schwefelsäure-Perchlorsäure im Aluminiumblock bei Temperaturen bis zu 205° zersetzt. Nach Zusatz von Ammoniak und Einleiten von Schwefelwasserstoff säuert man mit Salpetersäure schwach an und erhitzt im Dampf des Wasserbades. Das ausgefallene VanadinV-sulfid (P 1106 A) wird sedimentrisch geschätzt. In S 1106 wird das Kupferron zerstört; man nimmt mit Wasser auf, neutralisiert mit Ammoniak und fällt das Uran in essigsaurer Lösung als Uranylammoniumphosphat (P 1106 B), das sedimentrisch geschätzt wird; in seiner salzsauren Lösung wird ein Bestätigungsnachweis als Kalium-Uranylferrocyanid ausgeführt. Aus dem Zentrifugat S 1106 B (von P 1106 B) wird das Phosphat gefällt. Man kocht nach Entfernung des Ammoniaks mit starker Salpetersäure ein, läßt erkalten, erhitzt mit verdünnter Salpetersäure und zentrifugiert. Der Wolframsäureniederschlag P 1107 A wird sedimentrisch geschätzt und nach Lösen in starkem Ammoniak der Wolframblauprobe mit Stannochlorid-Salzsäure unterworfen. — Zu 1104 ist noch zu bemerken: Trennung des Chroms vom größeren Anteil des Urans, Vanadins und Phosphorwolframate. Bei großen Chrommengen wiederholt man die Behandlung mit Natriumchloridlösung und Perchlorsäure im Heizblock. Ist viel Vanadin vorhanden, so setzt man noch 5 *cm* 3%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, rührt um und erhitzt im aufsteigenden Dampf eines Wasserbades. Weiter wird wie im Analysengang verfahren. — Zu P 1106 B ist noch folgendes zu bemerken: Ist 1 γ EisenIII auf 10 γ Uran vorhanden, so bildet sich keine rotbraune, sondern

¹⁾ Siehe auch das folgende Referat.

eine schwarze Fällung. Bei noch mehr Eisen tritt Berlinerblaufällung auf. Vanadin kann durch Bildung eines grünlichen Niederschlages stören. Grenzverhältnisse: (U, V):Cr (als Chromylchlorid entfernt) = wenigstens 1:1000; U:(Cr, V) = wenigstens 100:1; V:(Cr, U) = wenigstens 100:1.

II. Verfahren (für den Fall, daß ein Wolframnachweis nicht erforderlich ist). S 101 (siehe unter „I“) wird bis zum Ende des Bleinachweises (P 102) mit unwesentlichen Abweichungen wie unter „I“ weiter verarbeitet. Aus S 102 (entsprechend S 1102 bei „I“) wird das Blei als Sulfid gefällt. Die verbleibende Lösung S 102 A wird nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mit Brom behandelt. Dann folgt der Urannachweis (P 104). Aus S 104 wird VanadinV-sulfid wie unter „I“ an entsprechender Stelle gefällt. — Zur Fällung P 102 ist noch folgendes zu erwähnen: Zur Chromatfällung werden die 6fachen der unter „I“ benutzten Reagenzienmengen angewendet. Grenzverhältnis (U, V):Cr (als Bleichromat entfernt) = 1:100. Im Original sind jeweils die in bestimmten Raumteilen beobachteten Erfassungsgrenzen der betreffenden Nachweise im Fällungsröhrchen angegeben.

A. A. Benedetti-Pichler und W. F. Spikes¹⁾ beschreiben in einer weiteren Arbeit die Vorstufen, die sie bei der Ausarbeitung der Trennungsmethoden in der Aluminium-Chromgruppe durchschritten haben. Sie trennen u. a. das Wolfram durch Fällung als Caesium-phosphorwolframat ab; diese Reaktion kann als Nachweis des Wolframs verwendet werden.

Kleine mikrochemische Beiträge liefert L. Rosenthaler²⁾. 1. Der Nachweis des Silbers durch Krystallfällung mit Hexamethylentetramin tritt auch in Gegenwart von Salpetersäure ein und zeigt eine Grenzkonzentration von 1:(4000–5000). Es bilden sich Stäbchen, oft gekreuzt oder zu Sternchen vereinigt, daneben Würfel und beiderseits zugespitzte Nadeln, vor allem bei schwächeren Konzentrationen. Quecksilberchloridlösung hingegen reagiert schon bei einer Konzentration von 1:500 negativ. 2. Der Kupfernachweis mit Kolophonium bildet die Umkehrung eines Kolophoniumnachweises. Man versetzt 2,5 *ccm* der Probelösung mit Natriumacetat und schüttelt mit 1 *ccm* einer 1%igen Lösung von Kolophonium³⁾ in Petroläther oder Toluol durch. Diese Lösung wird durch Kupfersalz grün. Grenzkonzentration: 1:100 000; Erfassungsgrenze: 6 γ Kupfer. Durch Verdunsten der Kolophoniumlösung auf der wäßrigen Schicht und Beobachten des zurückgebliebenen Films wird die Empfindlichkeit etwas erhöht. Diese an sich kupferspezifische Reaktion wird durch Eisen, vor allem dreiwertiges, durch Aluminium und Mangan gestört oder verhindert. 3. Rosenthaler weist salpetrige Säure offenbar ohne Kenntnis der Arbeit von W. M. Rubel⁴⁾ mit Rivanol (2-Äthoxy-6,9-diaminoacridinhydrochlorid) nach,

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 36 (1936). — ²⁾ Mikrochemie 21, 215 (1936/37). — ³⁾ Diese wird durch einen Vorversuch mit Cupriacetat geprüft. — ⁴⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 60, 588 (1930); vgl. diese Ztschrift. 88, 140 (1932).

indem er 10 *ccm* der Probelösung mit 0,1%iger Rivanollösung und einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei tritt Kirschrotfärbung auf. Grenzkonzentration 1:100000. Diese Reaktion wird verschärft, wenn man das so erhaltene Reaktionsgemisch mit α -Naphthol versetzt und dann mit Natronlauge alkalisch macht. Die entstandene himbeerrote Färbung ist noch in 1 *ccm* einer Natriumnitritlösung (1:10000000) nachzuweisen; Erfassungsgrenze 0,06 γ Nitrit-Ion.

G. Bertrand und L. de Saint-Rat¹⁾ beschreiben eine empfindliche Farbreaktion des Kupfers mit Urobilin als neu, die auch umgekehrt, aber anscheinend weniger gut, zum Urobilinnachweis verwendet werden kann. Die Veröffentlichung erfolgte offenbar ohne Kenntnis der Arbeiten von A. J. L. Terwen²⁾, der die rote Kupferverbindung zuerst ausführlich beschrieben hat, und von A. Emmerie²⁾, der diese Reaktion zur mikrocolorimetrischen Kupferbestimmung auch in organischem Material angewendet hat. Bertrand und de Saint-Rat verwenden eine Lösung von 1:1000 von Urobilin in 60%igem Alkohol. Im folgenden werden einige neue Beobachtungen angeführt. Die Grenzkonzentration beträgt 1:1000000. Bis zu einer Kupferkonzentration von etwa 1:100000 ist die Färbung rosa, darüber hinaus purpurn. Die Reaktion ist besonders empfindlich in neutralem Medium. Eine mineralsaure Lösung ist annähernd zu neutralisieren und die restliche Acidität durch ein wenig Natriumacetat abzustumpfen. Bei Zusatz von 10–20 Tropfen des Reagenses zu 10 *ccm* einer Lösung, die 0,1 *mg* eines Metallkations enthält, gibt nur das Kupfer die beschriebene Rotfärbung; Zinksalz bewirkt bloß die bekannte grüne Fluoreszenz³⁾. Bei Einwirkung des Urobilinreagenses auf Lösungen, die in 1 *ccm* 0,1 n-Natriumacetatlösung 0,01 *mg* Kupfer und 0,1 *mg* verschiedener anderer Kationen enthalten, vertieft nur EisenII, das an sich keine Färbung erzeugt, die durch KupferII bewirkte Färbung, und zwar ins Purpurne. Zinksalzlösungen verlieren mehr oder weniger ihre Fluoreszenz, ohne die KupferII-Färbung zu verändern. — Die Reaktion wird in Proberöhrchen von 10 *mm* $\varnothing$ ausgeführt, die je 0,9 *ccm* 0,1 n-Natriumacetatlösung in 60%igem Alkohol (13 *g* krystallisiertes Salz/*l*) und 0,1 *ccm* Probe enthalten. Das Reagens wird tropfenweise so lange zugesetzt, bis die Rosafärbung nicht mehr zunimmt. Bei sehr geringen Kupfermengen empfiehlt es sich, eine Blindprobe anzustellen. Das Kupfer läßt sich noch bis zu einer Erfassungsgrenze von 0,1 γ /*ccm* erkennen; wenn man nur $\frac{1}{2}$ Tropfen des Reagenses verwendet, ist sogar die Vergleichsprobe überflüssig. Die Färbungen sind einige Tage haltbar.

I. M. Korenman und E. N. Lukasheva⁴⁾ untersuchen, inwieweit die bekannte mikrochemische Reaktion auf Kupfer mit Ammoniumquecksilberrhodanidlösung durch eine Reihe anderer Kationen beeinflusst wird. — Beim Kupfernachweis neben EisenII

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 5 (1937). ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 99, 314 (1934); 101, 70 (1935). ³⁾ M. Jaffé, vgl. diese Ztschrft. 9, 150 (1870).
— ⁴⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 1438 (1936).

fallen gelbgrüne Mischkrystalle aus. Grenzverhältnis¹⁾: Cu:FeII = 1:500. Erfassungsgrenze²⁾: 0,04 γ Kupfer. Liegt Kupfer neben EisenIII vor, so werden gelbe Nadeln, in der Mitte verdickte Stäbchen und kleine Quadrate gefällt. Erfgr.: 0,01 γ Kupfer; G. V.: Cu:FeIII = 1:1000. Aus einem Gemisch von KupferII- und Mangansalzen fällt nur das KupferII-mercurirhodanid aus. Erfgr.: 0,3 γ Kupfer; G. V.: Cu:Mn = 1:330. Ist ein Kobaltsalz Begleitstoff, so fallen die Mercurirhodanide des Kupfers und des Kobalts nebeneinander aus. Erfgr.: 1 γ Kupfer; G. V.: Cu:Co = 1:30. In einem Gemisch von KupferII- und Nickelsalzlösung fallen Mischkrystalle in Form gelber Klümpchen, Rhomben und Quadrate aus. Erfgr.: 1 γ Kupfer; G. V.: Cu:Ni = 1:200. Neben Wismut, das den Kupfernachweis nicht stört, lassen sich 0,08 γ Kupfer nachweisen; G. V.: Cu:Bi = 1:1250. Neben Blei fallen gelbe Mischkrystalle aus. Erfgr.: 0,6 γ Kupfer; G. V.: Cu:Pb = 1:83. Aus einer Lösung, die Kupfer und Silber enthält, fallen gesondert die gelben Krystalle des Kupfersalzes und die weißen, feinen, undurchsichtigen Nadelchen des Silbermercurirhodanids aus. Erfgr.: 1,25 γ Kupfer; G. V.: Cu:Ag = 1:16. Bezüglich der Reaktion in Gegenwart von Zink³⁾ ist nachzutragen, daß sich die Erfassungsgrenze und das Grenzverhältnis für Kupfer mit abnehmendem Zinkgehalt der Lösung verbessern. Herrscht Kupfer vor, so fällt außer dem violetten Tripelsalz reines KupferII-mercurirhodanid aus. Aus Cadmiumlösungen, die viel Cadmium und Spuren von Kupfer enthalten, fallen schöne Mischkrystalle aus, die wie die Krystalle der reinen Cadmiumverbindung geformt, aber mehr oder weniger violett gefärbt sind. Etwa vorhandenes Eisen ist mit Natriumhypophosphit zu reduzieren. Absolute Erfgr.: 0,005 γ Kupfer; G. V.: Cu:Cd = 1:6000. In ähnlicher Weise lassen sich durch Blaufärbung der Cadmiumsalzkrystalle nachweisen: 0,08 γ Kobalt neben 60 γ Cadmium; G. V.: Co:Cd = 1:750 (oder 0,04 γ Kobalt neben 20 γ Cadmium; G. V.: Co:Cd = 1:500). In Gegenwart von EisenIII bilden sich rosaviolette Mischkrystalle von Cadmium-EisenIII-mercurirhodanid. Erfgr.: 0,04 γ EisenIII; G. V.: FeIII:Cd = 1:2500.

Auf diese Beobachtungen läßt sich ein Kupfernachweis neben anderen Metallen gründen: Man versetzt einige Tropfen der Probelösung tropfenweise mit 10%igem Ammoniak im Überschuß, mischt und filtriert mit Hilfe einer Capillare. 3 Tropfen des Filtrates werden mit Essigsäure angesäuert und mit je 1–2 Tropfen 20%iger Cadmiumnitrat- oder Zinksulfatlösung und Ammoniumquecksilberrhodanidlösung versetzt. Ein violetter Niederschlag, der am besten gegen einen schwarzen Hintergrund betrachtet wird und mikroskopisch kontrolliert werden kann, zeigt Kupfer an. Bei diesem Nachweis ist die Störung durch zahlreiche Kationen ausgeschaltet. Von Chrom-, Zinn- und Antimonsalzen dürfen nur sehr geringe Mengen vorhanden sein. Zum Nachweis von Kupfer in Silbersalzen werden 0,15 g der Probe in 2 ccm Wasser gelöst.

¹⁾ Späterhin als „G.V.“ bezeichnet. — ²⁾ Späterhin als „Erfgr.“ bezeichnet. — ³⁾ Siehe I. M. Korenman, diese Ztschrft. 95, 44 (1933).

0,1 ccm dieser Lösung wird auf einem Uhrglas mit je 1–2 Tropfen 20%iger Cadmiumnitratlösung und Ammoniummercurirhodanidlösung versetzt. Ein mehr oder weniger violetter Niederschlag zeigt Kupfer an. In dieser Ausführungsform lassen sich 5 γ Kupfer bei einem G. V. von Cu:Ag = 1:1000 nachweisen. Ausführung neben Nickel: Man kann am Erscheinen violetter Mischkrystalle wie oben 4 γ Kupfer bei einem G. V. von Cu:Ni = 1:2300 erkennen, wobei man von einer Probemenge ausgeht, die etwa 0,1 g Nickel entspricht. Neben Kobalt: Die bereits erwähnten hellblauen Mischkrystalle, die Kobaltsalze mit Ammoniumquecksilberrhodanid in Gegenwart von Cadmium- oder Zinksalzen geben, werden durch beigemischte Kupfersalze violett getönt. Man kann so 10–15 γ Kupfer neben 500 γ Kobalt erkennen, aber nur im Vergleich mit einem Blindversuch, der mit reinem Kobaltsalz angesetzt ist.

Über den mikrochemischen KupferII-Nachweis mit Bromwasserstoffsäure berichtet S. Augusti¹). Versetzt man eine KupferII-Salzlösung mit 1 Tropfen Bromwasserstoffsäure, so erhält man eine violette, bei Reagensüberschuß eine stumpf rotbraune Färbung²), die durch Eindampfen zur Trockne intensiver wird. Die Reaktion wird durch Silber, QuecksilberI, Blei, Kupfer, Cadmium sowie durch viel EisenIII und Chlor-Ion gehemmt. Die Störung durch KupferI-Ionen wird durch Fernhalten reduzierender Substanzen ausgeschaltet. Mercurio-Ion muß vorher zu Mercuri-Ion oxydiert werden; etwa vorhandenes Silber, Blei, Cadmium (und überschüssiges EisenIII) werden wie üblich entfernt. Ausführung als Tüpfelreaktion: a) Auf einer Tüpfelplatte oder einem Uhrglas wird 1 Tropfen der Probelösung mit je 1 Tropfen einer 25%igen Lösung von Bromwasserstoffsäure Merck (D 1,208) und konz. Schwefelsäure versetzt. KupferII wird durch rotviolette Färbung angezeigt. Bei starken Verdünnungen wird vorher 1 Tropfen der Probelösung auf dem Uhrglas zur Trockne gedampft. Erfgr.: 0,15 γ KupferII. b) Bei Verdünnungen bis zu 0,002 n (= 3 γ KupferII) gibt schwaches Einengen einer Mischung von je 1 Tropfen Probelösung und Bromwasserstoffsäurelösung schärfere Resultate. Grenzkonzentration: 0,001 n. Bei noch verdünnteren Lösungen ist Ausführung a) vorzuziehen. c) Mit Anlehnung an ein bekanntes Makroverfahren wird in der Ausführung a) der eine Tropfen Bromwasserstoffsäure durch 1 Kryställchen Kaliumbromid ersetzt. Bei starken Verdünnungen wird der Probetropfen vorher zur Trockne eingedampft. Die Erfassungsgrenze ist im zweiten Falle 0,15 γ KupferII. Bei Ausführung c) muß man die Probelösung schon bei KupferII-Salzgehalten von weniger als 0,1 n zur Trockne eindampfen. Die Färbungen nach a) und b) sind deutlicher und intensiver als die nach c).

G. Denigès³) beschreibt mikrochemische Nachweise des Tellurs durch Krystallfällung mit Brom oder Jod. 1. Einwirkung von Brom. Reagens: Lösung von 1 Teil Brom in 4 Teilen Chloroform.

¹) Mikrochemie **22**, 139 (1937). — ²) H. Endemann und G. Prochazka, vgl. diese Ztschrft. **21**, 265 (1882). — ³) Compt. rend. **204**, 1256 (1937).

Ausführung: Man bedeckt Bruchteile eines Milligramms der Probe mit 2 Tropfen Reagens, die man aus einem Tropfer mit Capillarspitze austreten läßt. Nach freiwilligem Abdunsten erhält man einen citronengelben Rückstand von knoblauchartigem Geruch (Tellurtetrabromid). Wenn nötig, zieht man den Objektträger einmal durch eine Flamme und läßt ihn erkalten. Man bringt nun 1 Tropfen einer Mischung von 2 Raumteilen Chloroform und 1 Raumteil Alkohol (wenigstens 95%ig) auf das Präparat, so daß der Tropfen das Präparat womöglich überdeckt, und dampft auf einer Heizplatte bei 35–40° zur Trockne ein. Bei Beobachtung ohne Deckglas (Vergrößerung 150–300fach linear) sieht man vor allem in der Randzone zahlreiche mehr oder weniger hellgelbe Würfel oder Oktaeder. Erfgr.: 50 γ. 2. Einwirkung von Jod. Man bringt ein Häufchen der fein zerkleinerten Probe (0,05–1 mg) auf einen Objektträger, etwa 2 cm von dessen Schmalseite entfernt, und gibt unter Bewegen des Objektträgers wie unter 1. 3–4 Tropfen einer jodkaliumfreien Lösung von 1 Teil Jod in 9 Teilen Alkohol hinzu. Der Rückstand nach freiwilligem Abdunsten soll möglichst gleichmäßig dick sein. Dann zieht man das Präparat zweimal mäßig langsam durch eine Bunsenflamme. Sollte sich der Rückstand nach dem anfänglichen Dunkelwerden nur unzureichend entfärben, so zieht man das Präparat noch 1–2mal durch die Flamme. Ist Tellur vorhanden, so erscheint das trockene Präparat mit schwarzen TellurIV-jodidkrystallen besät (Oktaeder mit quadratischer Grundfläche, kleine, kurze Prismen oder sternförmige Gruppen dieser Krystalle). Sie werden mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und, in dieser Flüssigkeit suspendiert, bei aufgelegtem Deckglas und starker Vergrößerung betrachtet. Sie lösen sich in Alkohol, besser in Aceton unter Bildung einer braunen Flüssigkeit, aus deren Abdunstungsrückstand das Reaktionsprodukt meist größer krystallisiert, manchmal in farnkrautähnlichen Gruppen. Ammoniak, Ätzalkalien, verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure zersetzen die Brom- und Jodverbindung unter Bildung einer tellurithaltigen Lösung, aus der man das Tellur durch ein geeignetes Reduktionsmittel ausfällen kann.

Beim Berylliumnachweis mit Chinalizarinlösung tritt nach J. V. Dubský, A. Langer und E. Wagner¹⁾ ein schärferer Farbumschlag ein, wenn man konzentriertere Lauge verwendet. A. Langer kann die beim Berylliumnachweis mit Chinalizarin und Äthylen-diamin²⁾ auftretenden Farbenübergänge nicht völlig bestätigen. Da beim Berylliumnachweis mit Naphthazarin und Äthylen-diamin der Farbumschlag in größeren Verdünnungen auch durch die Acidität des hydrolysierten Salzes bedingt sein kann, halten es die Verfasser für sicherer, auf die Gegenwart von Berylliumspuren erst dann zu schließen, wenn gleichzeitig auch ein rotvioletter Niederschlag auftritt.

Die alkalische Lösung des Kaliumsalzes der 1-Amino-anthra-chinon-2-carbonsäure wird von J. V. Dubský und M. Hrdlička³⁾

¹⁾ Mikrochemie 22, 108 (1937). — ²⁾ J. V. Dubský und E. Krametz, Mikrochemie 20, 57 (1937); vgl. diese Ztschrft. 111, 360 (1937/38). — ³⁾ Mikrochemie 22, 116 (1937).

als mikroqualitatives Reagens auf Aluminium, Magnesium und Zink vorgeschlagen, mit denen mehr oder weniger dunkelrote Niederschläge entstehen. Da die Reaktion nicht spezifisch zu sein scheint, kann eine nähere Beschreibung unterbleiben. Erfassungsgrenzen (in je 2 ccm) und Grenzkonzentrationen: Aluminium: 9 γ ; 1:220 000; Magnesium: 24 γ ; 1:83 000; Zink: 0,65 mg; 1:31 000.

Die Anwendung der elektrolytischen Gleichrichtung von Wechselstrom in der Elektro-Tüpfelanalyse erörtert H. Fritz¹⁾. Die bei der Elektro-Tüpfelanalyse verwendeten zwei Elektroden und der mit Reagenslösung befeuchtete Papierstreifen stellen eine elektrolytische Zelle dar, die durch Verwendung eines „Ventilmetalles“ als die eine Elektrode zur Gleichrichterzelle wird. Indem man die unformierte Ventilmetallelektrode durch einen einzigen Handgriff gegen eine mit Wechselstrom formierte austauscht, kann man den Wechselstrom der Lichtleitung in pulsierenden Gleichstrom (Halbweg-Gleichrichtung) verwandeln, der sogleich zur anodischen Auflösung des als zweite Elektrode geschalteten Probematerials verwendet werden kann. Für die Elektro-tüpfelanalyse eignen sich als Ventilmetalle Aluminium, Magnesium und Tantal, als Elektrolytkombinationen: Aluminium in Ammoniumcarbonatlösung, besser Tantal in 25%iger Schwefelsäure mit einem Zusatz von 0,8% kristallisiertem Ferrosulfat. Unterhalb der Mindestspannung des betreffenden Elektrodenmetalls ist die Zelle auch in der Stromrichtung undurchlässig.

P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Magnesiumlegierungen. In einer Veröffentlichung von W. H. Withey²⁾ über die Analyse von Magnesiumlegierungen ist die Bestimmung des Calciums eingehend angegeben, die nach dem Alkoholverfahren ausgeführt wird. Bei diesem Verfahren genügt die Anwesenheit einer dem Calcium entsprechenden Menge Schwefelsäure; man nimmt aber besser die doppelte Menge. Ein noch größerer Prozentsatz würde mehr Magnesiumsulfat bilden als sich in der angegebenen Menge Alkohol lösen könnte. Die Menge des zu bestimmenden Calciums muß annähernd bekannt sein.

Für die Bestimmung des Calciums in reinem calciumhaltigen Magnesium löst man 1–2 g der Probe in Salzsäure auf, versetzt mit dem Doppelten der für das Calcium erforderlichen Menge Schwefelsäure und dampft auf dem Wasserbad ein. Den Trockenrückstand zerreibt man mit 50–70 ccm Alkohol, filtriert den unlöslichen Teil ab und wäscht mit Alkohol aus. In dem Rückstand bestimmt man das Calcium, das man als Oxalat fällt und als Oxyd zur Wägung bringt.

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 125 (1936); vgl. auch diese Ztschrift. 109, 199 (1937); 111, 351 (1937/38). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 55, 357 T (1936).

Die Analyse von komplexen Magnesiumlegierungen, die außer Calcium noch andere Metalle, wie Kobalt, Mangan, Eisen, Aluminium und seltene Erden enthalten können, wird nach demselben Prinzip ausgeführt, da die Sulfate dieser Legierungsbestandteile mit Ausnahme der seltenen Erden ebenfalls alkohollöslich sind. Bei Anwesenheit von seltenen Erden ist daher noch eine gesonderte Trennung dieser Elemente vom Calcium erforderlich. Zur Ausführung der Analyse löst man 1–1,5 g der Legierung in Salzsäure, versetzt mit dem Doppelten der Menge Schwefelsäure, die nötig ist, um sämtliche Legierungsbestandteile außer Magnesium als Sulfate zu binden, und dampft in einem Becherglas breiter Form zuletzt auf dem Wasserbad ein, bis alle Salzsäure entwichen ist. Der Trockenrückstand wird unter gelindem Erwärmen mit 50–70 ccm Alkohol zerrieben, bis vollständige Lösung aller löslichen Sulfate erreicht ist; dann filtriert man und wäscht das Unlösliche mit Alkohol aus. Die unlöslichen Sulfate werden schwach geglüht und mit etwa 5 ccm Salzsäure und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd in Lösung gebracht. Die Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert und durch Zusatz von je 3 ccm konz. Salzsäure für je 100 ccm Flüssigkeit auf eine Acidität von etwa 3 n gebracht; die seltenen Erden werden durch Zusatz von genügend Ammonoxalat, von dem auf je 100 g Flüssigkeit 3 g im Überschuß zugegeben werden sollen, unter kräftigem Rühren zur Fällung gebracht. Nach mehrstündigem Erwärmen auf 70–80° C läßt man über Nacht stehen, filtriert die Oxalatfällung ab, wäscht sie mit verdünnter Säure aus und verglüht sie. Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert und das darin enthaltene Calcium in gebräuchlicher Weise als Oxalat gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht.

Das alkoholische Filtrat dampft man in einer flachen Schale zur Trockne, zerstört etwa anwesende organische Substanzen durch Behandeln mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat und dampft wieder zur Trockne. Den Trockenrückstand löst man in Wasser, setzt genügend Ammonchlorid zu, um das Magnesium bei nachfolgendem Zusatz von Ammoniak in Lösung zu halten, macht ganz schwach essigsauer und fällt das Kobalt (und Nickel) nach Zugabe von 5 g Ammonacetat bei 80–90° C mit Schwefelwasserstoff. Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen und entsprechend weiter verarbeitet. Das Filtrat macht man ammoniakalisch und sättigt es mit Schwefelwasserstoff. In dem abgeschiedenen Mangansulfid, das noch kobalthaltig sein kann, bestimmt man auf irgend eine Weise das darin enthaltene Mangan. Bei Anwesenheit von Eisen und Aluminium werden diese zweckmäßig vor der Kobaltfällung mit Schwefelwasserstoff durch Fällung mit Ammoniak abgetrennt.

Nach den mitgeteilten Beleganalysen zu urteilen, ergibt die Methode zufriedenstellende Resultate.

W. M. Hartmann.

Zinn. Die von L. Moser¹⁾ bereits empfohlene Trennung des Zinnoxys von Kieselsäure durch Sublimation mit Ammon-

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 53, 39 (1929); vgl. diese Ztschrft. 88, 437 (1932).

jodid wird neuerdings von E. R. Caley und M. G. Burford¹⁾ angewendet zur Trennung des Zinnoxys von verschiedenen anderen Oxyden. Dieses Sublimationsmittel ist insofern von ziemlicher Bedeutung, als damit die direkte Zinnbestimmung in Metallen und Legierungen durch salpetersauren Aufschluß sehr erleichtert und quantitativ wird, wenn kein oder nur wenig Antimon, Arsen oder Phosphor zugegen ist.

Das zu verwendende Ammonjodid darf keinen glühbeständigen Rückstand hinterlassen, anderenfalls muß ein Blindversuch angerechnet werden. Die Sublimationen mit den verschiedensten Oxyden führte man in gewöhnlichen Porzellantiegeln aus, die Erhitzung in wenigen Fällen über einem Gasbrenner, bei den meisten Versuchen in einem kleinen, eigens für diesen Zweck verfertigten elektrischen Ofen. Mittels eines geeigneten Widerstandes konnte durch ein mit Stickstoff gefülltes Thermometer, dessen Kugel sich nahe am Tiegel befand, die Temperatur auf 5° genau eingehalten werden.

Bei den Versuchen wurden die geeignet vorbereiteten und gewogenen Substanzen in den Tiegeln mit der zehn- oder mehrfachen Menge ihres Gewichtes an gepulvertem Ammonjodid innig gemischt und, wenn keine Gasbrenner Verwendung fanden, direkt in den auf die geeignete Temperatur angeheizten elektrischen Ofen gebracht. Nach Aufhören der Dampfbildung innerhalb 10–15 Min. wurden die Tiegel herausgenommen; das Glühen wurde in einigen Fällen an der Luft fortgesetzt, um etwa noch vorhandenes Jodid in Oxyd überzuführen. Bei Gegenwart leichtflüchtiger Jodide wurden die Glührückstände bisweilen zuerst mit wenig Salpetersäure behandelt, eingetrocknet und fertig geglüht.

Die Reaktion zwischen Zinnoxid und Ammonjodid setzt erst bei etwa 400° C richtig ein. Bei diesem Punkt findet eine lebhafte Entwicklung brauner Dämpfe von Stannijodid vermisch mit weißen Dämpfen von Ammonjodid und Joddämpfen statt. Die Überführung der Oxyde in Jodide könnte nach den Verfassern durch Jodwasserstoff verursacht werden, der sich beim Erhitzen aus dem Ammonjodid (entsprechend der Gleichung $\text{SnO}_2 + 4 \text{HJ} = \text{SnJ}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$) bildet. Das nebenher auftretende freie Jod scheint durch thermische Zersetzung von Jodwasserstoff zu entstehen, teilweise auch durch dessen Oxydation an der Luft. Eine andere Möglichkeit bildet auch die direkte Einwirkung von Ammonjodid auf Zinnoxid (nach der Gleichung $\text{SnO}_2 + 4 \text{NH}_4\text{J} = \text{SnJ}_4 + 4 \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$), denn Ammonsalze können sich in der Hitze wie Säuren verhalten. Gegen diese Annahme sprechen aber Versuchsergebnisse der Verfasser, wonach im ähnlich gearteten Fall beim Erhitzen eines Gemisches von feinst gepulvertem Kaliumjodid und Zinnoxid nicht die geringste Einwirkung zu bemerken ist.

Beim Glühen mit Ammonjodid verhalten sich die zu besprechenden Metalloxyde alle gleich, sie werden mit Ausnahme von Wolframsäure und Kieselsäure in Jodide übergeführt und bilden als solche den Glüh-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 114 (1936).

rückstand. Diesen kann man nun teilweise durch einfaches Glühen an der Luft, wie beim Eisen, Nickel und bedingt auch bei wenig Kupfer in Oxyde überführen. Bei den beiden ersten kann sich jedoch hierbei sehr leichtes staubförmiges Oxyd bilden, das teilweise verstäubt wird. Deshalb behandelt man diese Sublimationsrückstände besser mit 2–3 *ccm* Salpetersäure, dampft zur Trockne und verglüht jetzt erst zu Oxyden. Blei muß unter Temperaturkontrolle verglüht werden. Bis zu 20 *mg* lassen sich anstandslos wieder in Oxyde überführen, bei größeren Mengen ist eine zu häufige Behandlung mit Salpetersäure erforderlich, um das Jod vollständig auszutreiben. Zink geht beim Glühen teilweise als ziemlich leichtflüchtiges Jodid weg und Antimon wie auch Arsen verhalten sich wie Zinn. Beim Sublimieren zurückbleibende Wolframsäure hat bisweilen einen grünlichen Ton, der durch Behandlung mit Salpetersäure verschwindet.

Die richtige Glühtemperatur beim Sublimieren beträgt bei Gegenwart von Zinnoxid für Eisenoxyd 420–460° C und für Kupferoxyd sowie für Kupferoxyd + Eisenoxyd 400–500° C. Für künstliche Gemische von viel Zinnoxid mit Mengen von Eisen-, Kupfer- und Bleioxid, wie sie gewöhnlich in analytisch erhaltenem Zinnoxid vorkommen, erwiesen sich Temperaturen zwischen 425 und 500° C als die günstigsten, bei denen die Beimengungen zum Zinnoxid richtig wiedergefunden wurden.

Eine praktische Anwendung dieses Sublimationsverfahrens läßt sich besonders für die Ermittlung des wahren Zinngehaltes in dem unreinen Zinnoxid empfehlen, das bei der Behandlung von Messing, Bronzen usw. mit verdünnter Salpetersäure unlöslich zurückbleibt und hauptsächlich Eisen- und Kupferoxyd als Verunreinigungen enthält. Nachfolgend nochmals eine kurze Zusammenstellung dieses Analysenvorgangs. Je nach dem Zinngehalt zersetzt man 5 bis 1 *g* der Probe mit Salpetersäure (1:1) und filtriert die abgeschiedene Zinnsäure ab, glüht sie in einem Porzellantiegel und wägt. Dann wird sie mit dem 15fachen ihres Gewichtes mit gepulvertem Ammonjodid innig vermischt und der Tiegel in einen elektrischen Ofen oder eine Glühmuffel gestellt, die auf 425–475° C erhitzt sind. Wenn nach etwa 15 Min. keine Dampfentwicklung mehr zu beobachten ist, nimmt man den Tiegel heraus, läßt ihn erkalten und gibt 2–3 *ccm* konz. Salpetersäure zu dem Tiegelinhalt, worauf eingetrocknet und bei allmählich steigender Temperatur, schließlich bei schwacher Rotglut über einem Brenner bis zum gleichbleibenden Gewicht verglüht wird. Nach Abzug dieser Verunreinigungen vom Rohgewicht erhält man das ursprünglich vorhandene reine Zinnoxid. Zur Bestimmung der Verunreinigungen löst man diese in heißer konz. Salzsäure, filtriert etwaige Kieselsäure ab und untersucht die Lösung in bekannter Weise weiter. Bei 12maliger Untersuchung eines Gelbgußmusters fand man bei je 5 *g* Einwage durch direkte Wägung 1,04–1,11% rohes Zinnoxid, nach der Sublimation dieser Auswagen 0,97–1,00% reines Oxyd. Nach verschiedensten anderen Methoden wurden in zwölf Fällen 0,91–1,02% gefunden. Bei geringem, aber bekanntem Antimongehalt der zu untersuchenden Probe kann man nach den Verfassern dessen

Prozentgehalt vom Sublimationsverlust abziehen, um den wahren Zinngehalt zu finden.

W. M. Hartmann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

P. Haas.

Mikro-Elementaranalyse. A. Friedrich und H. Sternberg¹⁾ verbessern die von A. Friedrich²⁾ angegebenen Absorptionsapparate, die aus einem eingeschliffenen, mit den Absorptionsmitteln gefüllten Einsatzrohr und einer an dem Schliff sitzenden, mit dem Zu- und Ableitungsrohr versehenen Hülse bestehen. Das Einsatzrohr („Griffstück“) ist in der neuen Type in eine oben geschlossene Röhre umgewandelt. Der durch die Bohrung eintretende Gasstrom wird durch einen kleinen Kanal, dessen Wandseite die Wand des Einsatzrohres bildet, bis in den obersten Teil des Apparates geleitet, verteilt sich dort über ein Wattebäuschchen und passiert die ganze Länge des Einsatzrohres von oben nach unten³⁾. Bei voller Sicherheit für quantitative Absorption kann der Apparat 250 mg Kohlendioxyd aufnehmen. Das ganz gleich große „Kontrollrohr“ wird wie das eigentliche Absorptionsrohr gefüllt. Sobald das Gewicht des Absorptionsrohres um 250 mg gegenüber dem Anfangswert zugenommen hat, vertauscht man Kontroll- und Absorptionsrohr. Man kann so mit einer Apparatefüllung 40–80 Bestimmungen ausführen. Ein Übergewicht der gefüllten Apparate wird durch Einfüllen einiger Schrotkörner auf den Boden der Hülse ausgeglichen. Für die Wasserstoffabsorption wird der ursprüngliche Apparat von Friedrich beibehalten.

Es werden ferner Versuche über Wägung und Gewichtskonstanz angestellt, um die Fehlerquellen festzustellen, die bei Einwiegen von 3–4 mg den beobachteten Fehler von $\pm 0,2\%$ bedingen. Zuerst wird versucht, das Wesen der Korrektur aufzuklären, die durch das Kontrollrohr erreicht wird. Die Gewichtsänderung des Kontrollrohres setzt sich zusammen 1. aus dem Auftrieb; 2. aus der Nullpunktänderung der Waage; 3. aus den Wirkungen der Luftfeuchtigkeit. Es zeigt sich, daß die experimentell festgestellten Gewichtsveränderungen selbst bei Berücksichtigung der Nullpunktverschiebungen bis zu 20 γ von den berechneten Werten abweichen. Demnach reicht die alleinige Berücksichtigung der Punkte (1) und (2) für eine exakte Wägung nicht aus. Die Verfasser halten es für besser, die Wägung mittels eines Kontrollrohres mit Schrot-Tara zu korrigieren, als einen Absorptionsapparat als Tara zu benutzen.

Das Gewicht der verbesserten Absorptionsapparate läßt sich auf $\pm 4 \gamma$ genau reproduzieren, unabhängig von äußeren Bedingungen. Dieser Wägefehler allein bedingt bei einer Einwiege von 3 mg einen Fehler von

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 118 (1936). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 110, 292 (1937). — ³⁾ Bei P. Haack, Wien IX., zu beziehen.

0,07% Kohlenstoff und 0,03% Wasserstoff. Hierzu tritt noch die Feuchtigkeitsaufnahme aus den Verbindungsschläuchen, so daß der Gesamtfehler der Wasserstoffbestimmung bis zu 0,12% beträgt.

Erfahrungen aus der Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse teilen H. Lieb und A. Soltys¹⁾ mit. Hier werden nur wichtigere Verbesserungen angeführt. 1. Gewichtssatz. Nach dem Vorschlag von W. Felgenträger²⁾ wird ein behördlich beglaubigtes Normalgewicht von 10 g, dem 3 Dekaden weiterer Stücke von 4, 3, 2, 1 zugeordnet sind, benutzt. Bei Beträgen von mehr als 4 ist in jeder Dekade stets das Viererstück mitzubedenken. Es sind immer möglichst wenige Gewichtsstücke zu verwenden. 2. Zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wird ein Verbrennungsrohr von Schott & Gen., Jena, verwendet, in das, wenige Millimeter vom Schnabel entfernt, eine Sinterglasplatte S 1 eingeschmolzen ist. Diese vertritt den Bremspfropf. 3. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Beim Parnas-Wagnerschen Destillierapparat ist das Sammelgefäß mit seinem Einleitungsrohr zu einem Stück verschmolzen. Der ganze übrige Teil des Apparates einschließlich des hier mit Schlangrohr versehenen Kühlers und des mit Schliffhahn versehenen Einfülltrichters besteht aus einem Stück Jenaer Geräteglas³⁾. 4. Zur Halogenbestimmung werden Pregl-Filterröhrchen mit eingeschmolzener Glassinterplatte 154 G 1 verwendet, die mit etwas Asbest nach Pregls Vorschrift bedeckt wird. An der Stelle der Asbestschicht ist das Röhrchen leicht gekröpft (D. R. G. M. angemeldet). 5. Kleinere Verbesserungsvorschläge beziehen sich auf die Mikro-Stickstoffbestimmung nach Dumas, die Mikro-Methoxyl- und -Acetylbestimmung.

Die Stickstoffbestimmung von Diazokörpern hat H. Roth⁴⁾ einstweilen nur an Diazoketonen erprobt. Diese liefern nach der üblichen Mikro-Dumas-Methode keine richtigen Werte und lassen sich nach dem Mikro-Kjeldahl-Verfahren überhaupt nicht analysieren. Da das feine Kupferoxyd beim Schütteln im Mischröhrchen Stickstoff aus diesen Substanzen katalytisch abspaltet, wird das Mikro-Dumas-Verfahren wie folgt modifiziert: Die Substanz wird in ein Stanniolhütchen wie zur Methoxylbestimmung nach F. Pregl eingewogen. Das verschlossene Hütchen wird zu einer festen Kugel zusammengerollt. Das Rohr wird wie zur Verbrennung von sirupösen Substanzen⁵⁾ mit grobem und feinem Kupferoxyd gefüllt; darauf folgen die Stanniolkugel und eine 40—50 mm lange Schicht von feinem Kupferoxyd. Man analysiert in üblicher Weise, nur erhitzt man von dem Augenblick an vorsichtig, in dem sich die Substanz zu zersetzen beginnt.

A. Friedrich und F. Mandl⁶⁾ gestalten die Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius zu einem maßanalytischen Ver-

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 290 (1936). ²⁾ Feinwaagen, Wägungen und Gewichte (1932). Siehe auch diese Ztschrft. 83, 422 (1931).

³⁾ Zum Patentschutz angemeldet. ⁴⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 375 (1936). ⁵⁾ F. Pregl-H. Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 99 (1935). ⁶⁾ Mikrochemie 22, 14 (1937).

fahren aus. Die Arbeitstechnik mit dem Bombenrohr und die weitere Verarbeitung der sauren Reaktionsflüssigkeit werden verbessert. Die entstandene Schwefelsäure wird mit Benzidinchlorhydratlösung unter solchen Bedingungen gefällt, daß der Einfluß der Löslichkeit des Benzidinsulfats in Wasser möglichst ausgeschaltet wird. Das nach modifiziertem Preglverfahren filtrierte rohe Benzidinsulfat wird mit alkoholischer Silbernitratlösung versetzt. Auf dem Filter bleiben an Stelle des mitgerissenen Benzidinchlorhydrats Silberchlorid und eine Benzidin-Silbernitratverbindung. Eine Störung der nachfolgenden Benzidinsulfat-Titration durch das Benzidin-Silbernitrat wird durch Zusatz von Kaliumjodid zur Titrationsflüssigkeit vermieden. Der maßanalytische Teil des Verfahrens ist bereits von A. Friedrich und E. Bauer¹⁾ mit Anwendung auf Harn bearbeitet worden. Die Methode eignet sich vor allem zu Serienbestimmungen. Reagenzien: 1. Reine konzentrierte Salpetersäure. 2. Reinstes Natrium- oder Kaliumnitrat. 3. Benzidinreagens. 4. Benzidinsulfatlösung (Waschflüssigkeit). Die Herstellung von 2, 3, 4 ist im Original ausführlich beschrieben. 5. Alkoholische Silbernitratlösung wie für die Mikro-Methoxybestimmung nach F. Pregl. 6. Reines Kaliumjodid. 7. Gesättigte Methylrotlösung in 0,1 n-Lauge, für den Gebrauch mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt. 8. Filterwolle, am besten „Filtermasse in Flocken“ der Firma Schleicher & Schüll. 9. 10%ige Essigsäure. 10. 0,02 n-Lauge und 0,02 n-Schwefelsäure.

Ausführung: Im Original sind Einwägungsarten für feste, auch hygroskopische und harzige Stoffe sowie Flüssigkeiten beschrieben. Man gibt 10–30 mg (2), dann 0,3–0,4 ccm (1) ins Bombenrohr, schmelzt es zu und erhitzt es 3–4 Stdn. auf 340–350°. Im Original wird eine Schutzkiste für den Bombenofen beschrieben, durch deren Verwendung Raum für einen Abzug erspart wird. Nach dem Erkalten der Bombenrohre wird die Säure aus den Capillaren und Schmelzstellen durch Erwärmen mit einem Bunsenflämmchen vertrieben. Die Rohre werden auf wenigstens 10 Min. in Eiswasser gestellt, und dann wird die Capillare eines jeden abwechselnd angefeilt und abgebrochen. Die Stückchen werden in eine Reibschale gebracht, der Schmelzkegel des Bombenrohres wird abgeschnitten und in die Reibschale abgespült. Nun verreibt man die Splitter zweimal unter Wasser, wobei man jedesmal in eine peinlichst saubere, numerierte Jenaer Glasschale von 6–8 cm Durchmesser abgießt. Einige dieser Schalen sind für eine Bestimmungsreihe bereitgestellt. Die Schalen, die höchstens halb voll werden sollen, werden so tief in ein Wasserbad eingesetzt, daß dessen Ringe höher liegen als der Flüssigkeitsspiegel in den Schalen. Nach Eindampfen zur Trockne wird der Rückstand mit 5 ccm 10%iger Essigsäure versetzt und wieder eingedampft. Nach Verschwinden des Essigsäuregeruchs in der heißen Schale wird diese erkalten gelassen. Ist (bei rund 3 mg Einwäge) ein niedriger Schwefelgehalt zu erwarten, so löst man den Rückstand in der Schale in genau 2 ccm 0,02 n-Schwefelsäure.

¹⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. 228, 61 (1934); vgl. diese Ztschrft. 104, 461 (1936).

Bei einem Schwefelgehalt von etwa 7—15% setzt man 1 *ccm* Schwefelsäure und 1 *ccm* Wasser zu. Bei Schwefelwerten über 15% wird der Rückstand mit 2 *ccm* Wasser aufgenommen. Ist die Größe des Schwefelwertes unbekannt, so legt man bei der ersten Bestimmung 1 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure und 1 *ccm* Wasser vor, setzt die Kontrollbestimmung aber erst nach der 1. Analyse an.

Man läßt genau 20 *ccm* (3) zufließen, rührt um, bis der Niederschlag auftritt, und filtriert nach weiteren 20 Min. Bei Reihenarbeit kann schon 15 Min. nach der 1. Fällung die Fällung für die nächste Bestimmung vorgenommen werden. Das Benzidinreagens ist für die Analysenserie eines Tages zu filtrieren. Das Filter wird während der Wartezeit nach der Fällung hergestellt: Man saugt auf die Sinterplatte eines auf der Preglschen Halogenfiltriervorrichtung sitzenden Filterröhrchens mit zylindrischer Tulpe eine Aufschwemmung von (8) in siedendem destillierten Wasser, stampft sie zu 3—4 *mm* Höhe fest und drückt ein Wattebäuschchen obenauf. Man wäscht mit siedendem und dann mit kaltem Wasser und setzt das Heberrohr auf das Filterröhrchen. Vor dem Absaugen des Niederschlags klemmt man den am Pumpenschlauch befestigten Schraubenquetschhahn ab. Sobald sich der Saugkolben wieder mit Luft gefüllt hat, taucht man das Heberrohr in ein Schälchen mit Wasser, stellt durch langsames Öffnen des Schraubenquetschhahns ein Tempo von 1—2 Tropfen je Sek. ein und saugt das Heberrohr leer. Während der Filtration wird die Schale auf dem Ring eines Stativs allmählich gehoben. Sobald auch der Hauptteil der Fällung abfiltriert ist, wird die Schale in die Hand genommen. Man spritzt die Schalenwand zuerst mit (4), dann mit Alkohol, dann wieder mit (4) unter jedesmaligem Absaugen ab. Der Vorgang wird, wenn nötig, wiederholt. In der Schale etwa vorhandenes Glaspulver wird gewöhnlich mit dem Niederschlag abfiltriert. Das Heberrohr wird entfernt, sein oberes Ende mit (4) abgespritzt und das Filterröhrchen mit (4) vollgefüllt. Nach völligem Durchsaugen wird der Quetschhahn ganz geschlossen. Man filtriert nun durch ein Bürettentrichterchen (5) in das Filterrohr bis auf einige Millimeter Höhe über dem Wattebausch. Nach 30 Sek. langem Stehen öffnet man den Quetschhahn und wäscht durch 3maliges Auffüllen mit (4).

Man gibt in ein 100 *ccm*-Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas oder Quarz ungefähr 20 *ccm* Wasser, 0,1 *ccm* (7) und einige Krystalle (6), erhitzt zum Sieden, versetzt mit 0,02 n-Säure bis zur Rötung des Indikators, kocht wieder einige Sekunden und titriert mit 0,02 n-Lauge auf Grünstichig-Kanariengelb. Solange die Lösung noch rot bleibt, läßt man vorsichtig Anteile von 0,02—0,03 *ccm* Lauge zulaufen, taucht die Bürettenspitze ein und schwenkt um. Nach Verschwinden der Rotfärbung setzt man nur mehr je 0,01 *ccm* Lauge zu. Sollte man bei künstlichem Licht arbeiten, so ist eine Tageslichtlampe unter völliger Abblendung anderer Lichtquellen zu verwenden. Man bringt nun das Filterröhrchen mit der Tulpe nach abwärts einige Zentimeter tief in den Titrierkolben, spritzt das Ablaufrohr voll Wasser, bläst Filter, Niederschlag und Watte in den Kolben und spült mit Wasser nach. Die Flüssigkeit wird über

offener, mäßiger Flamme unter ständigem Schütteln bis zur Zerteilung der Filterschicht gekocht. Dann läßt man 0,02 n-Lauge bis zum Umschlag zufließen, dann noch 0,5 *ccm* Laugenüberschuß. Die Lösung wird wieder aufgekocht, bis auf den Filterfasern keine Rötung mehr sichtbar ist. Man fügt nun 0,02 n-Säure bis zu deutlich rotem Stich hinzu, spritzt den Kolben innen mit wenig Wasser ab, titriert wie oben mit 0,02 n-Lauge auf 0,01 *ccm* genau bis zum kanariengelben Ton und liest 1 Min. nach der Titration ab. Berechnung: Vom Laugenverbrauch wird der Verbrauch an 0,02 n-Schwefelsäure und die etwa vorgelegte Schwefelsäuremenge abgezogen. Man addiert zu dieser Differenz 0,05 *ccm* (Korrektur für Benzidinsulfatverlust in 2 *ccm* Lösungsmittel). $\log \% \text{ Schwefel} = \log \text{ccm } 0,02 \text{ n-Lauge} + \log F^1) + (1 - \log \text{Einwage})$. Die Fehlergrenze ist durchschnittlich $\pm 0,25\%$.

Zu zwei Mikrobestimmungsverfahren des aktiven Wasserstoffs wird schweres Wasser als Reagens benutzt. 1. Die Methode von R. J. Williams²⁾ ist vor allem für stark wasserlösliche Substanzen bestimmt, die sich in Äthern und anderen organischen Lösungsmitteln nicht lösen. Die Substanz wird in ein kleines Wägegläschen eingewogen,

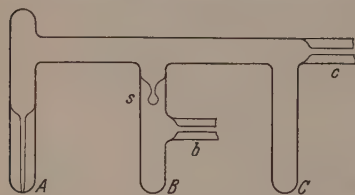


Abb. 7.

in diesem in 0,25 *ccm* 99,5%igem Deuteriumoxyd gelöst, vorsichtig abgedampft, im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme abzüglich eines Blindwertes von 5 γ ergibt den durch Deuterium ersetzten Wasserstoff. Die theoretische Gewichtszunahme wird auf Grund eines quantitativen Ersatzes des ak-

tiven Wasserstoffs durch Deuterium berechnet.

2. Bei der auf 3% genauen Mikroanalyse des „austauschbaren“ Wasserstoffs von W. H. Hamill³⁾ werden für Einwagen von 2–5 *mg* wasserlöslicher, nichtflüchtiger Substanzen 50–100 *mg* 98%igen schweren Wassers verwendet. Die Dichteabnahme des schweren Wassers infolge des Austausches von Deuterium gegen Wasserstoff wird nach dem zu Deuteriumbestimmungen meist angewendeten Prinzip mit einem Quarzschwimmer unter Temperaturbeobachtung bei konstantem Druck gemessen. Der Schwimmer von $8 \times 0,6 \text{ mm}$ wird durch eine Quarzperle an seinem unteren Ende in senkrechter Lage erhalten. Im Bereiche von 30–35° beträgt die Beschleunigung je Temperaturgrad 0,01 *ccm*/Sek. Die Dichte des Schwimmers wird mit Kaliumchloridlösung bestimmt. Die Austauschreaktionen finden in einem Pyrexgefäß statt (Abb. 7). Der Schwimmer wird in Capillare A eingeführt, die Substanz in B und das schwere Wasser (in zugeschmolzener Ampulle) in C. Das Gefäß wird durch b und c evakuiert und zugeschmolzen. C wird in „Trockeneis“ (gepreßten Kohlen-säureschnee) getaucht, wodurch das gefrierende schwere Wasser die

¹⁾ = 50596. — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 58, 1819 (1936). —

³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 59, 1152 (1937).

Ampulle sprengt. Es wird dann zur Ausführung der Dichtebestimmung in A destilliert. Nun wird das Wasser in s destilliert, das nachher durch Einwirkung von Trockeneis gesprengt wird. Die Substanz löst sich und das Wasser wird rasch bei Zimmertemperatur durch Kühlung von C mit Trockeneis abdestilliert. Man destilliert dann das Wasser in A und bestimmt neuerlich die Dichte. Der Vorgang wird zur Kontrolle wiederholt. Die Anzahl der austauschbaren Wasserstoffatome wird nach der Gleichung
$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{W_1 M_1 \Delta t_1 S_2 N_2}{W_2 M_2 \Delta t_2 S_1 N_1}$$
 berechnet, wobei ein Parallelversuch mit einer Vergleichssubstanz (z. B. Harnstoff) gemacht wird. Die Methode gestattet die Unterscheidung von „aktivem“ und „labilem“ (langsam austauschbarem) Wasserstoff. Das geschieht dadurch, daß man die Bestimmung zuerst nach 3 Min. ausführt (aktiver Wasserstoff), dann nach beliebig langer Zeit (labiler Wasserstoff). Durch wiederholte Zwischenbestimmungen lassen sich Geschwindigkeitskonstanten langsamer Austauschreaktionen bestimmen. Hygroskopische Substanzen bereiten keine Schwierigkeiten.

H. Roth¹⁾ (mit Frl. M. L. Heilemann) modifiziert die Mikrobestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Verbindungen. Da man bei der in üblicher Weise mittels Schwefelsäure ausgeführten Rückstandsbestimmung von organischen Rubidium- und Caesiumverbindungen schwankende Werte erhält, die etwa um 20⁰ höher liegen als die theoretischen, wird der so erhaltene Rückstand durch Erhitzen auf helle Rotglut in das neutrale Sulfat übergeführt. Ausführung: Der Mikroplattintiegel mit Deckel, der die Einwage (2—4 mg) enthält, wird auf einen größeren Platindeckel gestellt und mit einem Tröpfchen konz. Schwefelsäure so versetzt, daß die Tiegelwand nicht benetzt wird. Nun wird der Deckel des Mikrotiegels mit der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners schräg von oben herunter erhitzt, so daß gerade noch ein Glühen erkennbar ist. Solange noch Schwaden entweichen, darf die Flamme nicht entfernt werden. Nun wird der Tiegel mit der brausenden Bunsenflamme von unten 12 Min. auf Hellrotglut erhitzt, gewogen und nach neuerlichem 3 Min. langen Glühen auf Gewichtskonstanz geprüft. Für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung von Rubidium- und Caesiumverbindungen ist eine Mischung der Probe mit Kaliumbichromat zu empfehlen. P. Haas.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

P. Haas.

Qualitative organische Mikroanalyse. L. Rosenthaler²⁾ versucht 1. die bekannte Eigenschaft mancher Aldehyde, mit Barbitursäure schwerlösliche Verbindungen zu geben, zu einem Nachweis der Aldehyde im allgemeinen durch Krystallfällung mit Barbitursäure zu verwerten. Reagens: Gesättigte Lösung von Barbitursäure in rauchender

¹⁾ Mikrochemie **21**, 227 (1936/37). — ²⁾ Mikrochemie **21**, 215 (1936/37); Fortsetzung, vgl. diese Ztschrft. **114**, 131 (1938).

Salzsäure (D 1,19). Salicylaldehyd, α -Isoamyl-Zimtsäurealdehyd, Hydrozimaldehyd reagieren nicht, während positive Reaktionen u. a. mit folgenden Aldehyden eintreten: Benzaldehyd gibt farblose Anhäufungen kleiner Spieße und unregelmäßiger Blättchen. Aus verdünnt alkoholischer Lösung fallen daneben aus kleinen Stäbchen zusammengesetzte Sterne und Drusen aus. Grenzkonzentration 1:250—500. Furfurol zeigt gelbe sphärokrystalline Gebilde. Grenzkonzentration 1: 500—7500. Anisaldehyd, Zimaldehyd, Vanillin und Piperonal ergeben meist Stäbchen oder Sterne und Drusen von solchen, die gewöhnlich gelb gefärbt sind. Die Grenzkonzentrationen liegen in einem Bereich von 1:1000 bis 1:7500. 2. Schon ganz kleine Teilchen fester Kaffeesäure geben mit Baritwasser grünliche, meist zu Drusen gruppierte Nadeln. Beim Erhitzen von Kaffeesäure mit Kalkwasser treten beim Erkalten farblose Drusen auf. 3. Der unter „Anorganische Mikrochemie. Qualitative Analyse“ angegebene Nachweis der salpetrigen Säure mit Rivanol und α -Naphthol¹⁾ läßt sich zu einem Nachweis des α -Naphthols umkehren. Die Erfassungsgrenze beträgt 10 γ α -Naphthol/ccm; Grenzkonzentration 1:100 000. Obwohl β -Naphthol nicht reagiert, läßt sich die Reaktion nicht zum Nachweis des α -Naphthols in β -Naphthol verwenden. Die Erfassungsgrenze beträgt 10 γ α -Naphthol/ccm; Grenzkonzentration 1:100 000. Von anderen Phenolen gibt nur Resorcin eine schwache Burgunderrotfärbung.

Einen Nachweis von Äpfelsäure mittels Brucins geben C. J. van Nieuwenburg und L. M. Brobbel²⁾ an. Versetzt man auf einem Uhrglas eine wäßrige Lösung von *l*- oder *dl*-Äpfelsäure mit einigen Körnchen festen Brucins, so bildet sich das normale *l*-Brucin-*l*-malat; dabei müssen wenigstens 7 Teile Brucin auf 1 Teil Äpfelsäure kommen. Man beobachtet unter dem Mikroskop große, trapezförmige, sehr scharf umrissene Platten mit einem Basiswinkel von 49°. Manchmal treten Doppelformen auf, entweder Schwalbenschwänze oder Parallelogramme. Bei gestörtem Wachstum entstehen Gruppen. Alle diese Formen sind auf dem Mikrophotogramm im Original erkennbar. Die Krystalle sind stark doppelbrechend und löschen normal zur Längsrichtung aus. Ist die Äpfelsäuremenge ziemlich klein, so empfiehlt es sich, das Präparat auf dem Objektträger sehr vorsichtig bis zur gerade beginnenden Krystallisation am Tropfenrand zu erwärmen und dann die Tropfenmitte mit den Randkrystallen zu impfen. Das beim Umkrystallisieren des freien Brucins erhaltene Produkt bildet eine moosartige Bewachsung auf den ursprünglichen Brucinkörnern. Normales *l*-Brucin-*d*-Malat krystallisiert kaum. Ist *l*-Äpfelsäure allein vorhanden, so erhält man die kennzeichnenden Trapeze bei bloßem Reagenszusatz, wenn die wäßrige Lösung konzentrierter ist als etwa 0,3%ig. Bei geringeren Konzentrationen empfiehlt es sich, vorher vorsichtig einzudampfen. Die Erfassungsgrenze beträgt 30 γ /0,01 ccm.

Fumarsäure gibt kleinere Krystalle mit anderen Winkeln, niemals

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 114, 131 (1938). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 338 (1936).

Trapezformen; die Auslöschung ist schief. Oxalsäure gibt nur kleine Sechsecke. Maleinsäure bildet Prismen, Citronensäure kleine Krystalle von ziemlich unbestimmter Form; Bernsteinsäure und die niederen Fettsäuren reagieren kaum. Milchsäure bildet sehr feine Nadelchen, aber nur bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen; beträgt die Konzentration der Äpfelsäure nicht unter 0,3%, so wird ihre Reaktion selbst in Gegenwart eines großen Überschusses an Milchsäure oder Zuckerarten nicht gestört. Freie Mineralsäuren stören, desgleichen freie Essigsäure. Alkalisalze der Äpfelsäure reagieren erst nach ihrer Zerlegung durch Essigsäure.

Zur Warnung vor Täuschungen bei der Herstellung von Alkaloid-Mikrokrystallfällungen als Pikrolonate berichten L. Kofler und F. A. Müller¹⁾ über höher schmelzende Krystalle aus Pikrolonsäurelösungen. Pikrolonsäure selbst krystallisiert aus wäßrigen Lösungen auf dem Objektträger in verschiedenen Formen. Läßt man 1 Tropfen kaltgesättigter Pikrolonsäurelösung auf dem Objektträger langsam freiwillig verdunsten, so entstehen meist große, körnige, blaßgelbe Krystalle mit unregelmäßig ausgebildeten Flächen. Am Rande des Tropfens bilden sich oft Nadelaggregate aus. Diese Krystalle schmelzen unter dem Mikroskop bei 118° unter starker Gasentwicklung und Bräunung, wenn der Temperaturanstieg im Bereich des Schmelzpunktes etwa 4°/Min. beträgt. Wenn man 1 Tropfen einer kalt gesättigten wäßrigen oder äthylalkoholischen Lösung von käuflicher Pikrolonsäure auf dem Objektträger in einer feuchten Kammer stehen läßt oder mit einem Glasstab reibt, entstehen außerdem andere Krystalle. Sie sind lebhaft gelb, körnig, scharfkantig, zeigen klare Flächen und schmelzen scharf; sie trüben sich bei etwa 80° und wandeln sich meist erst bei über 200°, in der Regel bei ungefähr 220—250° sehr langsam in braune Tropfen um. Die Krystalle lösen sich in Wasser und Alkohol schwerer als die eigentlichen Pikrolonsäurekrystalle. Auch eine gegenseitige Umwandlung kann nicht beobachtet werden. Läßt man eine Lösung von käuflicher Pikrolonsäure in Wasser oder 20%igem Alkohol freiwillig abdunsten, so entstehen außer Krystallen reiner Pikrolonsäure büschelförmig angeordnete Nadeln, die zum Teil gebogen sind. Sie zersetzen sich meist zwischen 150 und 180°. Alle drei Krystallformen sind im Original durch schöne Mikrophotogramme wiedergegeben.

P. Haas.

Die Mikrotitration der sehr schwachen Basen, die durch direkte Neutralisationsanalyse mittels Farbindikatoren nicht titrierbar sind, wird von J. Mika²⁾ derart ausgeführt, daß die gelöste Base durch Chlorwasserstoffgas in das Hydrochlorid umgewandelt und nach zweimaligem Eindampfen im Vakuum bei etwa 80° mit Calciumhydroxyd³⁾ titriert wird. Das Verfahren ist nur auf Basen anwendbar, die ein formelgerechtes und nicht flüchtiges Chlorhydrat bilden. — Apparate: Abdampfvor-

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 271 (1936). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 319 (1936). — ³⁾ Siehe J. Mika, diese Ztschrft. 86, 54 (1931); Mikrochemie 9, 143, 151 (1931); 10, 384 (1931); vgl. diese Ztschrft. 96, 357 (1934).

richtung (siehe Abb. 8). In der Mündung des aus Duranglas bestehenden Alkoholbades, das durch eine elektrische Heizplatte erwärmt wird und die Form eines Erlenmeyerkolbens hat, ist ein zweites, mit Glycerin gefülltes Probierglas befestigt. In dieses taucht der glockenförmige Teil

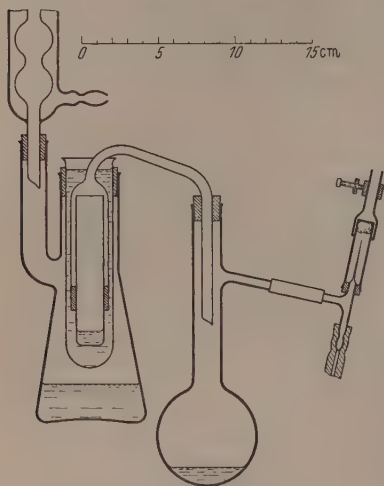


Abb. 8.

des Ableitungsrohrs. In die Mündung der Glocke kann die Titriereprouvette eingesetzt werden, deren Inhalt einzudampfen ist. Der Seitenansatz des Alkoholbades dient zur Befestigung eines Rückflußkühlers. Am Ansatzrohr des als Vorlage dienenden Fraktionierkolbens ist ein T-Stück befestigt; der eine Ast ist mit dem Schlauch der Wasserstrahlpumpe verbunden, der andere, capillar ausgezogene, ist durch ein mit Watte verstopftes Rohrstückchen geschützt, über das ein Schlauchstück mit Schraubenquetschhahn gezogen ist. In der untenstehenden Abbildung des Chlorwasserstoffgas-Sättigers (Abb. 9) ist auch die Titriereprouvette, auf einem Wattedropfen ruhend, gezeichnet.

Reagenzien: 1. Salzsäuregas, 2.

0,02%ige Methylrotlösung. 3. 0,01 n-Calciumhydroxydlösung, mit Kaliumbijdodat gestellt. 4. 0,1 m-Citronensäurelösung. 5. Dinatriumphosphat nach „Sørensen“-Merck, 0,2 m-Lösung. 6. Vergleichslösung, bestehend aus 4,25 ccm (4), 5,75 ccm (6) und 0,05 ccm (2).



Abb. 9.

Die Reagenzien sind nach J. Mika¹⁾ bereitet. — Ausführung (am Beispiel des Glykokolls): Die Probe, die etwa 2–10 mg der organischen Base enthält, wird in eine scharf gereinigte Titrationseprouvette von 14 mm lichter Weite und flachem Boden gegeben und diese in den Sättiger gestellt. Nach kurzem Durchströmen von (1) wird der Hahn der Sättigerglocke auf 5 Min. geschlossen. Dann wird das Titriergefäß mittels eines durchbohrten Gummistopfens in die Abdampfvorrichtung eingesetzt, in der der reine Alkohol bereits siedet. Nun evakuiert man vorsichtig, zuerst unter geringem Öffnen der Capillare, die so dimensioniert ist, daß der Unterdruck 60 cm Quecksilber nie überschreitet. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. schließt man den Schraubenquetsch-

hahn ganz und evakuiert möglichst stark. Der Eindampfrückstand der Probe wird etwa $\frac{1}{4}$ Stde. weiter erwärmt, mit 1 ccm redestilliertem Wasser aufgenommen und die Lösung nochmals zur Trockne eingedampft. Man erwärmt den Rückstand etwa $\frac{1}{4}$ Stde. im

¹⁾ Diese Ztschrift. 86, 54 (1931).

Vakuum auf dem Alkoholbad, nimmt die erkaltete Probe mit 1 *ccm* Wasser auf und fügt 0,05 *ccm* (2) hinzu. Nun wird unter lebhaftem Rühren durch einen kohlendioxydfreien Luftstrom mit (3) titriert, bis bei axialer Betrachtung Farbgleichheit mit der Vergleichslösung (6) erzielt wird. Man zieht eine Indikatorkorrektur von 0,6 *mg* je Kubikzentimeter des Titrationsendvolumens ab. Die Differenz vom theoretischen Wert beträgt weniger als $\pm 0,2\%$ absolut.

P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. P. Haas.

Untersuchung von Fetten. Über die Brauchbarkeit der Stammprobe zum Nachweis der Verdorbenheit von tierischen und pflanzlichen Fetten berichten H. L. Roschen und W. J. Lehmann¹). Nach den Versuchen der Verfasser ist die Anwendung der Probe von J. Stamm²) recht begrenzt. Bei anderen als tierischen Fetten gibt sie selten einen Wert über 3,0, mit Ausnahme des bei 110° C geblasenen Baumwollsaatöles, das einen Wert von 100 liefert. Ferner wurden höhere Werte bei nicht oxydiertem Heringsöl erhalten. Der Wert sank hier nach der Oxydation von 10 auf 0,5–3. Frische Schweinefette ergaben negative oder schwach positive Stammreaktionen, nach Oxydation ergaben sich Werte von 3,0–50,0, die gut mit den Peroxydzahlen übereinstimmten. Bei Schweinefett entspricht eine Stammzahl von 5 dem Übergang von Ranzig zu Nichtranzig. Im allgemeinen stimmt jedoch die Peroxydzahl besser mit der Kreisreaktion überein.

Zur Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl empfiehlt A. Dudenkow³) folgenden Weg: 5 *g* Fett werden zunächst auf 90–100° erwärmt und dann mit 3 *ccm* Kalilauge (100 *g* Kaliumhydroxyd + 58 *g* Wasser) verseift, indem man nach dem Vermischen 40–45 Min. bei 90–100° stehen läßt. Man läßt nunmehr im Exsiccator über Natronkalk erkalten, gibt 120 *ccm* frisch destilliertes, 80–90° warmes Wasser, sowie gechlühten Bimsstein und kurz vor der Destillation 40 *ccm* Schwefelsäure (1:10) hinzu. Hierauf wird die Analyse weiter nach G. Spitzer und F. W. Eppler⁴) durchgeführt.

Über die Anwendung der Bellierzahl bei dem Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl sowie über verschiedene andere Anwendungsmöglichkeiten berichtet R. Marcille⁵). Bei reinem Olivenöl übersteigt die Bellierzahl nicht den Wert von 20°. Will man eine Unterscheidung treffen zwischen einem marokkanischen Olivenöl und einem anderen Olivenöl, das eine Bellierzahl von 18° aufweist, so empfiehlt

¹) Oil and Soap 14, 17 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3427 (1937). — ²) Vgl. diese Ztschrft. 92, 314 (1933). — ³) Milch-Ind. (russ.) 3, 11 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4443 (1936). — ⁴) Vgl. diese Ztschrft. 80, 305 (1930). — ⁵) Chim. et Ind. 14. Congr. Paris 2 (1934); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 494 (1937).

sich die Bestimmung des Gehaltes an Glyceriden und die Bestimmung der Arachinsäure. In Olivenöl mit nur geringer Bellierzahl können 10% Erdnußöl nicht sicher angegeben werden.

Über den Nachweis tierischer Fette und Öle, insbesondere gehärteter Trane in Fettmischungen, berichtet S. H. Bertram¹⁾. Der Verfasser empfiehlt, 1 *ccm* Fett in einem Reagensglas mit 3 *g* kristallisierter Trichloressigsäure zu mischen und 5 Min. im Ölbad bei 60° zu erwärmen. Darauf fügt man 10 *ccm* Chloroform zu, wobei tierische Fette mit Ausnahme von Schweinefett eine violette Farbe zeigen. Unreine, dunkle oder künstlich gefärbte Fette werden zunächst gereinigt, indem man 25 *ccm* geschmolzenes Fett in etwa 50 *ccm* Petroläther vom Siedepunkt 40–60° löst und mit 1 *g* Entfärbungskohle sowie 4 *g* aktiver Bleicherde einige Minuten am Rückflußkühler kocht. Nach dem Filtrieren und Abdunsten des Petroläthers wird die Reaktion ausgeführt. Das Verfahren eignet sich auch zum quantitativen Nachweis von gehärteten Tranen. Sesamöl kann grüne Färbung bedingen. R. Strohecker.

Mikrochemie der Nahrungsmittel. Den Nachweis des Kupfers mit Phenolphthalin-Cyanidreagens bearbeiten I. M. Kolthoff und J. J. Lingane²⁾. Diese zuerst von P. Thomas und G. Carpentier³⁾ zum Kupfernachweis verwendete katalytische Reaktion dürfte darin bestehen, daß das anfänglich gebildete KupferII-cyanid Cyan abspaltet. Dieses oxydiert das Phenolphthalin in der alkalischen Lösung zu Phenolphthalein, während ein Teil des entstandenen KupferI-cyanids durch den Luftsauerstoff wieder zum KupferII-cyanid oxydiert wird und so fort. Nach Kolthoff und Lingane wird die Reaktion in der von Thomas und Carpentier gegebenen Ausführung durch Magnesium gestört. Diese Störung läßt sich nun durch Arbeiten in Gegenwart eines Ammoniak-Ammoniumchloridpuffers sehr weitgehend beheben. Reagenzien: 1. Phenolphthalinreagens: Man erwärmt eine Lösung von 0,5 *g* Phenolphthalein in 100 *ccm* n-Natronlauge mit einem Überschuß an feinen Zinkgranalien 1 Stde. auf dem kochenden Wasserbad, bis die rote Farbe verschwindet. Das überschüssige Zink wird in der Flüssigkeit belassen. 2. 6 n-Ammoniak. 3. 4 n-Ammoniumchloridlösung. 4. 1%ige Kaliumcyanidlösung. Ausführung: Man versetzt 10 *ccm* der annähernd neutralen Probelösung mit je 5 Tropfen (2) und (3) und 5–10 Tropfen (4), schließlich mit 4 Tropfen (1). Eine Rötung zeigt Kupfer an. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,05 γ /10 *ccm*, wenn die Färbung 15 Min. nach Zusatz von (1) beobachtet wird. Die Reaktion ist auch zu einer Schätzung der Kupfermenge im Vergleich mit einer Kupferstandardlösung geeignet, wenn diese mit (1) nach gleich langem Stehen versetzt wird.

Will man weniger als 5 γ Kupfer/l nachweisen, so ist gleichzeitig ein Blindversuch mit redestilliertem kupferfreien Wasser anzustellen. Substanzen, die in einer ammoniak- und ammoniumchloridhaltigen

¹⁾ Öle, Fette, Wachse, Seife, Kosmet. 1937, S. 13; durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3568 (1937). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 274 (1936). — ³⁾ Compt. rend. 173, 1082 (1921).

Flüssigkeit stark oxydierend wirken, geben die Reaktion gleichfalls. Die Reaktion wird für Kupfer spezifischer, wenn man zunächst 2, 3 und 1 zusetzt. Rötet sich die Lösung hierdurch nicht, sondern erst nach Zusatz von (4) in oben beschriebener Weise, so ist tatsächlich Kupfer anwesend. Die positive Reaktion einer Lösung von 0,1 mg Kupfer/l wird nicht gestört durch Anwesenheit von 0,5 mg Silber/10 ccm, durch viel Zink, durch Nickelmengen von 0,05 mg/10 ccm, während bereits 0,5 mg Nickel/10 ccm die Farbentwicklung verlangsamen und durch die Eigenfarbe stören. Thallium, Wismut, Blei, Cadmium und Quecksilber in mäßigen Mengen stören nicht. Größere Quecksilbermengen werden durch Zusatz von so viel Cyankalium, daß sich die anfänglich entstehende weiße Fällung wieder löst, unschädlich gemacht. Größere Mengen von Eisen^{III}, Kobalt und Mangan sind vorher zu entfernen. Das Verfahren ist in der beschriebenen Form zum Kupfernachweis im Trinkwasser sehr gut geeignet.

Zur Bestimmung kleiner Bleimengen in Milch nach J. Gangl und E. Liedl¹⁾ wird die Milch mit Schwefelsäure-Salpetersäure verascht und das Blei aus dem Sulfatniederschlag mit Ammoniumacetatlösung ausgezogen²⁾. In diesem Auszug wird das Blei in Gegenwart von Kaliumcyanid nach dem Dithizonverfahren colorimetrisch bestimmt. In 2 ccm Bleidithizonatlösung kann noch 1 γ Blei bestimmt werden; bei 10 ccm Endvolumen ist die Bestimmungsgrenze 5 γ mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,2 \gamma$. Die Reagenzien sind vorher mit Dithizonlösung auf Bleigehalt zu prüfen. Die wäßrigen Lösungen werden mit redestilliertem Wasser hergestellt. 1. Eine Stammlösung, die etwa 20 mg Dithizon in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff enthält, wird für die Bestimmung mit Tetrachlorkohlenstoff auf das 3fache verdünnt. Weitere Einzelheiten der Herstellung sind im Original nachzulesen. 2. Gesättigte Ammoniaklösung, aus Ammoniakgas selbst bereitet. 3. Ammoniumacetat Merck, p. a. 4. Kaliumcyanid Merck, p. a., 0,5 bzw. 1%ige Lösung. 5. Salpetersäure Merck, p. a., für forensische Zwecke.

Ausführung: 100 ccm Milch werden in einem 250 ccm-Kjeldahlkolben aus Quarz mit 25 ccm (5) bis zur vollständigen Lösung der fettfreien Bestandteile der Milch gekocht. Die etwas verdünnte Flüssigkeit wird durch ein angefeuchtetes Filter gegossen und das zurückgehaltene Fett mit heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird in den Kolben zurückgebracht und bis zum Auftreten von Stickoxyden eingengt. Man setzt dann allmählich 20 ccm (6) hinzu und beendet den Aufschluß unter Zusatz von (5). Nach Abdampfen auf etwa 2 ccm wird die Flüssigkeit 2–3mal nach Wasserzusatz bis zum Auftreten von Schwaden eingengt. Der Aufschluß wird mit 10 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol versetzt und in einem starkwandigen Schliffprobierglas (Inhalt 30–40 ccm) zentrifugiert. Das Überstehende wird abgegossen, der Rückstand 4mal mit je 10 ccm Waschflüssigkeit [75 ccm Alkohol + 25 ccm Wasser + 2 ccm (6)]

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 147 (1936). — ²⁾ A. Macheboeuf, H. Cheftel und J. Blass, vgl. diese Ztschrift. 95, 92 (1933).

gewaschen. Nun wird das Sulfatgemisch 4mal mit je 10 *ccm* Ammoniumacetatlösung [5 *ccm* 20%ige Lösung von (3) + 1 *ccm* (2) + 4 *ccm* Wasser] ausgekocht, absitzen gelassen und filtriert. Die alkoholische Waschflüssigkeit und die Ammoniumacetatlösung werden immer vorher zum Nachspülen des Quarzkolbens verwendet. Die gesammelten Auszüge werden zuerst mit 3–5 *ccm* (1) (= 6 *mg* Dithizon in 100 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff) ausgeschüttelt, dann mit 2 *ccm* (4) versetzt und wieder geschüttelt. Man wiederholt die Extraktion, wenn nötig 2mal, mit je 1 *ccm* der verdünnten Lösung (1). Die in einem kleineren Scheidetrichter gesammelten Tetrachlorkohlenstoffauszüge werden mit 5 *ccm* verdünnter Ammoniaklösung [1 Teil (2) auf 200 Teile Wasser], dann 1- oder 2mal mit je 4 *ccm* 0,5%iger Lösung (4) geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die Blei-Dithizonatlösung wird auf 10 *ccm* gebracht und im Leitz-Absolutcolorimeter mit Filter S. F. 5 gegen die Graulösung colorimetriert. Ist die Bleidithizonatlösung nur schwach rosa gefärbt, so wird sie in einem Rundkölbchen mit einem auf 2 *ccm* markierten Meßrohransatz im Vakuum eingengt und dann im Mikrogefäß des Leitzapparates oder eines anderen objektiven Colorimeters colorimetriert. Vom Resultat der Bestimmungen ist der natürliche Bleigehalt der Milch abzuziehen.

E. Grünsteidl und T. Stobiecki¹⁾ geben einen kritischen Überblick über die mikroskopischen und chemischen Methoden zum Nachweis der Verfälschung von gemahlenem schwarzen Pfeffer durch vermahlene Pfefferschalen, die als unzureichend befunden werden. Es wird daher eine „mikrostatistische Methode“ ausgearbeitet, die auf der Auszählung der gemahlene Probe auf dem Objektträger des Fluoreszenzmikroskops beruht. Sie läßt sich ganz allgemein auf den Nachweis von Verfälschungen pulveriger Substanzen anwenden. Kennt man die Fluoreszenzfarben, die den Teilchen der unverfälschten Substanz eigentümlich sind, so kann man entweder einen normalen Bestandteil, der in unzulässigem Übermaß vorkommt, oder einen beigemengten Fremdbestandteil erkennen. a) Zuerst wird die Zahl einer Teilchenart ermittelt, dann die einer anderen. Die Division dieser beiden Werte ergibt die „Vergleichszahl“. b) Man zählt nur die eine Teilchenart und setzt die erhaltene Zahl in Beziehung zum Gewicht der Substanzprobe (hier 1 *mg*): „Normalzahl“. Die Probe wird vorher durch eine Nachvermahlung auf einen standardisierten Zerkleinerungsgrad gebracht, der durch eine Siebanalyse bestimmt wird.

Die Zellkomplexe des schwarzen gemahlene Pfeffers leuchten unter dem Fluoreszenzmikroskop in verschiedenen Farben²⁾. Sie zerfallen in eine hell und eine dunkel fluoreszierende Gruppe; Übergangsformen sind selten. Die Schalen leuchten vor allem dunkelbraun.

Vergleichsmethode. Die Proben werden auf einer Handgewürzmühle vorgemahlen und dann mit einer Kaffeemühle fein gemahlen; man siebt hierauf durch Sieb Nr. 5 (DAB VI) und vermahlt den Rückstand so

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 164 (1936). — ²⁾ E. Grünsteidl, vgl. diese Ztschrft. **92**, 69 (1933).

oft, bis die ganze Probe durch das Sieb gegangen ist. Schließlich siebt man noch durch je ein Sieb Nr. 6 und 7. Das Pulver wird 24 Stdn. an der Luft getrocknet und in einem Pulverglas durchgemischt. Dann wird aus 20–40 g ein Häufchen gebildet, das durch leichtes Aufdrücken einer Glasplatte geglättet wird. Indem man einen Mikrospatel mit vierkantiger, 1 mm breiter Schneide 0,5 mm tief waagrecht eintaucht, entnimmt man eine Probe, entsprechend einer Menge von 0,1–0,2 mg (nicht mehr und nicht weniger) und verteilt sie auf einem Objektträger, der in der Mitte ein in Quadratmillimeter geteiltes Meßquadrat von 1 cm Seitenlänge enthält. Der Objektträger wird mit einer Messingmaske überdeckt, die einen dem Meßquadrat entsprechenden Ausschnitt enthält¹⁾. Ein Pinsel von 3 mm Durchmesser am Haaransatz und rund 17 mm langen Haaren wird zur Vorbereitung in das Pulver getaucht und unter Ausspreizen seiner Haare ausgeblasen. Zur Durchführung der Untersuchung schüttelt man dann die Probe auf seine Oberseite, während er in einer Höhe von 2–5 mm über dem Objektträger gehalten wird. Nun streut man aus und bewegt dabei den Pinsel über das Meßquadrat hinweg, ohne ihn um seine Achse zu drehen. Es darf nur ein unbedeutender Rückstand auf dem Pinsel zurückbleiben. Es soll womöglich nichts auf die Maske gestreut werden, die nun vorsichtig abgehoben wird. Man zählt bei konstanter, z. B. 80facher Vergrößerung zuerst die schwarz, schwarzbraun, braun, gelbbraun und dunkelgrünbraun fluorescierenden Teilchen, dann die hellblauen, hellgelben, oliv- und schmutzigrünen. Klümpchen, die aus beiden Gruppen zusammengesetzt sind, werden bei beiden Zählungen berücksichtigt. Die kleinsten Teilchen, deren Farbe nicht bestimmbar ist, werden nicht gezählt.

Die Probe wird für die Gewichtsmethode (Bestimmung der „Normalzahl“) wie oben vorbereitet, nur werden Spatel, Objektträger, Maske und Pinsel vor der Analyse mit Alkohol gereinigt. Bei Entnahme der Mikroprobe wird der Spatel 1 mm tief eingetaucht, so daß die Probenmenge 0,2–0,4 mg beträgt (nicht mehr und nicht weniger). Der verwendete Pinsel ist am Haaransatz 4 mm breit und hat etwa 19 mm lange Haare. Die auf die Maske gefallen Teilchen werden bei der Gewichtsmethode mit dem kleineren Pinsel gesammelt und innerhalb des Meßquadrates wieder aufgestreut. Nach Abnehmen der Maske wird der Objektträger mit einer in Alkohol gewaschenen Pinzette in eine kleine Kammer gebracht, die aus zwei in einem Holzrahmen liegenden Glasplatten besteht. Die Kammer mit darin liegender Probe wird auf den Mikroskoptisch gelegt und nach Zählung der dunkel fluorescierenden Teilchen in das Mikrowaagengehäuse gebracht; der Objektträger wird erst dort herausgenommen und zuerst mit, dann ohne Probe gewogen. Bei der Gewichtsmethode dauert eine Gesamtanalyse mit einer Messung 1 Stde., die letztere allein $\frac{1}{2}$ Stde. Die Trocknung ist nicht mit eingerechnet. Die Vergleichsmethode ist kürzer, da hierbei die Messung 10 Min. dauert. Die Anwendung dieser Verfahren in der Praxis setzt voraus, daß

¹⁾ Alle Geräte sind bei der Firma C. Reichert, Wien, erhältlich; sie sind im Original abgebildet.

die für eine normale Ware zulässigen Grenzwerte bekannt sind. Diese werden empirisch ermittelt. Die Schwankungen der Vergleichs- und Normalzahl sind sehr ähnlich denen im Gehalt an Rohcellulose, aber eine strenge Beziehung besteht nicht. Verfälschungen lassen sich schon bei einer 15%igen Schalenbeimengung nachweisen. Nach den Verfassern ist ein auf den normalisierten Vermahlungsgrad gebrachtes Pfefferpulver als mit Schalen verfälscht anzusehen, wenn der Mittelwert der Vergleichszahl kleiner als 2,75 und der der Normalzahl größer als 1047 ist. Beide Mittelwerte wurden aus je 5 Messungen erhalten. P. Haas.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Heilmittelchemische Mikronachweise und -bestimmungen. L. Rosenthaler und G. Beck¹⁾ setzen ihre Untersuchungen über die Zusammensetzung von Drogenaschen fort. Diese II. Mitteilung²⁾ befaßt sich mit Quillajarinde und Kalmusrhizomen. Man verascht die Substanz in einer Quarzschale und zur Kontrolle auf Kieselsäuregehalt in einer Nickelschale. Die Filtration wird möglichst durch Zentrifugieren ersetzt. Die qualitativen Nachweise erfolgen, soweit sie mikroanalytisch sind, nach bekannten Methoden, so daß auf das Original verwiesen werden kann. Erwähnt sei nur der Nachweis von Bromiden und Jodiden: Die Silberhalogenidfällung wird mit Soda geschmolzen, der wäßrige Auszug der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Ferrosulfat versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Abtrennung des Chloroforms wird das Eisen aus der wäßrigen Schicht mit Ammoniak gefällt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand in der Gaskammer mit 50%iger Essigsäure und Kaliumpermanganat versetzt. Die Gaskammer wird mit einem mit Fluoresceinlösung getränkten Papier bedeckt. Auf seltene Alkalimetalle, Barium, Strontium und seltene Erden wird spektralanalytisch geprüft; ferner wird die Radioaktivität elektrometrisch bestimmt.

Th. Sabalitschka³⁾ bestimmt den Glutathiongehalt medizinisch angewendeter Trockenhefen unter Benutzung der Angaben, die zahlreiche Verfasser⁴⁾ über die Bestimmung von Glutathion in Blut und Organen gemacht haben. Nach Fällung der Eiweißstoffe mit Sulfosalicylsäure wird das Glutathion (Sulphydrylform) direkt mit Jodatlösung in saurer Lösung in Gegenwart von Jodid und Stärkelösung titriert. Um die Summe von Sulphydryl- und Disulfidform des Glutathions zu ermitteln, wird ein zweites Mal nach Reduktion mit naszierendem Wasserstoff titriert. Die Differenz ergibt die präformierte Disulfidform. Das Verfahren ist Glutathionkonzentrationen angepaßt, die mindestens 6 mg-% des Reaktionsgemisches betragen. Ist der Glutathiongehalt der Trocken-

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 366 (1936). — ²⁾ I. Mitteilung in Pharm. Acta Helv. 11, 186 (1936). — ³⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 387 (1936). — ⁴⁾ J. Kühnau, vgl. diese Ztschrft. 88, 79 (1932); weiteres Schrifttum im Original.

hefe geringer als diesem Wert entspricht, so sind unter sonst gleichen Versuchsbedingungen 2 g Trockenhefe zu extrahieren. Zur Unterscheidung des Glutathions von anderen jodbindenden Substanzen wird nach Abscheidung des Glutathions mit Formaldehyd eine dritte Titration ausgeführt. Reagenzien: 1. 22%ige wäßrige Sulfosalicylsäurelösung. 2. 10%ige, frisch bereitete Jodkaliumlösung. 3. 1%ige Lösung von Stärke in konzentrierter Kochsalzlösung. 4. 0,001 n-Kaliumjodatlösung, von der 1 ccm 0,307 mg Sulfhydrylform des Glutathions entspricht, wird durch Verdünnen von 0,01 n-Jodatlösung vor der Titration bereit. 5. 40%ige Schwefelsäure. 6. Zinkspäne. 7. Mischung von 1,0 ccm 35%iger Formaldehydlösung mit 100 ccm Wasser.

Ausführung: a) Vorgebildetes Glutathion. Aus 1 g feingepulverter Trockenhefe (genau gewogen) und genau 36 ccm Wasser bereitet man eine Suspension, mischt diese mit genau 4 ccm (1) und läßt das Gemisch unter mehrmaligem Umrühren $\frac{1}{2}$ Stde. bedeckt stehen. Nun saugt man es durch ein doppeltes Filter auf einer Nutsche von 5 cm Durchmesser scharf ab. 10 ccm des klaren Filtrates werden in einen 50 ccm-Erlenmeyerkolben pipettiert und mit 1 ccm (2) und 20 Tropfen (3) versetzt. Hierauf titriert man aus einer Mikrobürette mit (4) bis zum schwachen Umschlag nach Rosaviolett, der, gegen weißen Hintergrund betrachtet, mehrere Minuten lang bestehen bleiben soll.

b) Gesamt-Glutathion: Man pipettiert weitere 10 ccm Filtrat in einen 50 ccm-Erlenmeyerkolben, der 5 ccm (5) und einige Zinkspäne (6) enthält. Man setzt (6) in kleinen Anteilen zu, so daß nach 2stündiger lebhafter Wasserstoffentwicklung noch ungelöstes Zink vorhanden ist, filtriert die Flüssigkeit in einen 50 ccm-Erlenmeyerkolben, wäscht mit mehreren kleinen Anteilen Wasser nach und bestimmt sofort das Gesamt-Glutathion wie unter a).

c) Ermittlung der jodbindenden Stoffe außer Glutathion („Restjodbindung“): In gleicher Weise wie a) wird ein Versuch mit 0,5 g Hefe (genau gewogen) angesetzt; man extrahiert die Hefe $\frac{1}{2}$ Stde. wie oben, wobei aber anstatt 18 ccm Wasser 18 ccm einer Mischung von 1,0 ccm (7) mit 100 ccm Wasser verwendet werden. Man versetzt dann mit 2 ccm (1), läßt 15 Min. stehen und geht weiter wie oben vor. Diese Reihenfolge ist streng einzuhalten.

Die für a), b) und c) verbrauchten Jodatmengen beziehen sich auf 0,25 g Hefe. Zieht man die für c) verbrauchte Jodatmenge von den bei a) oder b) verbrauchten Jodatmengen ab, so erhält man die präformierte Sulfhydrylform bzw. das Gesamt-Glutathion, als Sulfhydrylform berechnet. Durch Multiplikation der gefundenen Differenzen mit 123 erhält man die entsprechenden Werte in mg-%. $(a-c) - (b-c)$ ergibt die präformierte Disulfidform.

Das Verfahren ermöglicht, ganz allgemein Schlüsse auf den Wirkungswert von Hefe-Heilpräparaten zu ziehen.

Die Methylpurine Coffein, Theobromin und Theophyllin lassen sich nach G. Denigès¹⁾ in salzsaurer Lösung durch nascierendes

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 52 (1936).

Brom sehr gut mikrochemisch differenzieren. Reagenzien: 1. Bromlauge: 1 *ccm* Brom wird in einer Mischung von 20 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Natronlauge (D 1,33) gelöst. 2. Verdünnte Salzsäure (1:2). — Ausführung: Ein Häufchen Methylpurin (höchstens 1 *mg*) wird auf einem Objektträger mit 1 Tröpfchen (2) von höchstens 5—6 *mm* Durchmesser befeuchtet. Innerhalb dieser Fläche wird die Probe unter Verrühren mit einem spitzen Glasstäbchen gelöst. Man läßt dann in die Mitte der Lösung vorsichtig ein kleineres Tröpfchen (1) eindiffundieren. Bei allen drei Methylpurinen tritt sofort ein orangefarbener Niederschlag auf, dessen roter Ton bei Coffein am stärksten, bei Theobromin am schwächsten ist. Die Färbung verblaßt allmählich. Man mikroskopiert ohne Deckglas bei 130—150facher linearer Vergrößerung. Theobromin: Es erscheint sofort eine Reihe von Krystallnadeln, meist in federbuschartigen Gruppen. Coffein: Aus einer anfänglich körnigen Fällung entstehen nach einigen Minuten zuerst kleine, schmale, gelbe, zu Kreuzen, Sternchen usw. vereinigte Prismen, die vor allem am Rande der Fällung auftreten. Mit zunehmendem Abblässen der Färbung bilden sich lange, sehr feine, gerade Nadeln, die die Mutterlauge allmählich wie ein Haarwuchs erfüllen. Außerdem treten kleine Klettenformen auf. Theophyllin: Aus Körnchen bilden sich zu dichten Garben vereinigte Kryställchen (Vergrößerung 500—700fach linear), die bei schwächerer Vergrößerung wie langgestreckte Bohnen erscheinen. Sie herrschen in den tieferen Teilen des Präparates vor, während sie an der Oberfläche zu rundlichen, stacheligen Haufen verkümmert sind.

Mikrokrystalle der Hydrochloride: Nach Befeuchten des Probematerials mit (2) engt man langsam über einem Spiritusflämmchen ein, läßt freiwillig zur Trockne abdunsten und mikroskopiert die Mittelzone des Rückstandes bei ungefähr 500fach linearer Vergrößerung. Theobromin: Es sind zahlreiche sechsseitige Pyramiden mit länglicher Grundfläche zu erkennen; zwischendurch werden auch lange, ziemlich dicke, manchmal zugespitzte Krystalle beobachtet. Auf Zusatz eines Tropfens Chloroform oder Aceton oder beider Lösungsmittel tritt keine Veränderung ein. Bei Theophyllin beobachtet man locker verfilzte rechtwinklige Blättchen, die von Chloroform nicht, von Aceton in geringem Maße gelöst werden; sobald das Aceton nach Ausbreitung über die ursprüngliche Krystallzone hinaus verdunstet ist, bemerkt man in dieser Außenzone bei 130—150facher linearer Vergrößerung federige Krystallbüschel. Der Abdampfückstand der Chloroformlösung von freiem Coffein zeigt bei 500facher linearer Vergrößerung mehr oder weniger kreisförmige Rosetten mit fein gezähntem Umriß. Der Rückstand ist in Chloroform und Aceton löslich. Nach Betupfen mit diesen Lösungsmitteln, vorzugsweise Chloroform, erscheinen bei etwa 130facher linearer Vergrößerung im Abdunstrückstand lange, gerade Stäbe (bei Aceton meist dünner) und Sechsecke. Die nach diesen Vorprüfungen erhaltenen Rückstände werden direkt auf dem Objektträger in 1 Tröpfchen (2) gelöst und die Lösung wie oben mit (1) behandelt.

Es wird ferner ein Sublimationsverfahren mit sehr einfachen Behelfen beschrieben; nur Coffein liefert ein befriedigendes Resultat. Das Sublimat wird mit 1 Tröpfchen Chloroform befeuchtet. Nach Abdunsten treten die oben beschriebenen Formen auf, die nach Lösen in (2) und Zusatz einer Spur (1) die kennzeichnende orangefarbene Verbindung liefern.

R. Fischer und H. Ehrlich¹⁾ führen zur Entscheidung der Frage, ob Baptisin in das Mikrosublimat von *Radix Baptisiae* unzersetzt übergeht, eine Mikrosublimation bei 180–200°, 12 mm Quecksilber und 3–5 mm Abstand mit Pulver von *Radix Baptisiae* aus. Das Deckglas wird vorgewärmt und mit einem Glasplättchen bedeckt. Man erhält schön ausgebildete Krystalle mit keilförmig zusammenlaufenden Kanten oder solche mit rechteckigem Umriß, die zuweilen schwach gekrümmt sind. Sie sind im Original abgebildet. Häufig treten farblose Krystallnadeln, leicht gebogen, einzeln oder in Drusen auf. Der Mikro-Schmelzpunkt der reinen Krystalle liegt bei 278–284°. Da bei etwa 240–250° starke Sublimation auftritt, soll die Temperatur nicht zu langsam gesteigert werden. Nach den Angaben des Schrifttums schmilzt Baptisin bei 244°, Baptigenin schmilzt bei 250° noch nicht. Da die Krystalle des Sublimats außerdem mit Thymolschwefelsäure eine gelblichgrüne Färbung geben, die beim Erwärmen in Orange übergeht, während intaktes Baptisin durch Thymolschwefelsäure rosa gefärbt wird, liegt im Mikrosublimat höchstwahrscheinlich Baptigenin vor; das Glucosid Baptisin hat sich also bei der Sublimation zersetzt. Diese Annahme wird durch Untersuchung des Mikrosublimats eines aus *Radix Baptisiae* rein dargestellten Baptisins bestätigt.

Um das Alantolacton in *Radix Enulae* nachzuweisen, stellen R. Fischer und H. Ehrlich²⁾ reines Alantolacton nach bekannter Vorschrift dar. Die Krystalle, deren Mikro-Schmelzpunkt bei 72–74° liegt, werden bei 70°, 3 mm Abstand und Atmosphärendruck (oder bei 50–55°, 3 mm Abstand und 12 mm Quecksilber) mikrosublimiert. In beiden Fällen entstehen Tropfensublimat. Durch Lösen des Sublimats in 50%igem Alkohol in der Wärme und langsames Verdunstenlassen in der feuchten Kammer erhält man schöne Krystalle vom Mikro-Schmelzpunkt 72–74°. Sublimat in Form langer Nadeln (Mikro-Schmelzpunkt 72–74°) erhält man unmittelbar durch Sublimation bei scharfer Kühlung mit fließendem Wasser in der Vakuumglocke mit Glaskühler nach R. Fischer³⁾ bei 55° und 3 mm Abstand. Man erhält, je nach der Arbeitsweise, ganz analoge Resultate, wenn man direkt von *Radix Enulae* ausgeht; das Drogenpulver ist jedoch mit Pentan kurz vorzubehandeln, um den richtigen Mikro-Schmelzpunkt von 72–74° zu erhalten. Die Mikrokrystalle, die im Original abgebildet sind, erscheinen als schwach gebogene, aufgefaserete Nadelchen.

P. Haas.

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 99 (1936). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 103 (1936). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrift. 105, 293 [insbes. S. 294] (1936).

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio.

Alkoholbestimmung in Körperflüssigkeiten. Über Fehlerquellen bei der Blutentnahme zur Alkoholbestimmung nach E. M. P. Widmark¹⁾ berichtet E. Flotow²⁾. Nach den Ausführungen des Verfassers ist eine große Fehlerquelle in der Benutzung von Schnäppern und Stempelspritzen bei der Entnahme zu finden, da sowohl Schnäpper als auch Spritzen in 70%igem Alkohol oder auch anderen Desinfektionsmitteln aufbewahrt und sterilisiert werden. Solche Entnahmen führten, wie Flotow angibt, zu Alkoholwerten von 4,6, 4,8, 7,1¹⁰/₀₀ und mehr. Da sich nach Flotow auch die von Widmark vorgeschlagenen Ljundahlschen Capillaren in der Praxis nicht bewährt haben, sollte die Blutentnahme nur mittels Venüle, und zwar der NaF-Venüle, die schon an sich steril ist, ausgeführt werden. Auch die Wahl des Desinfektionsmittels, mit dem die Einstich- oder Einschnittstelle vorher gereinigt wird, ist von Einfluß auf den Wert, da die meisten dieser Mittel reduzierend auf die Bichromatschwefelsäure wirken. Flotow empfiehlt dazu ein unparfümiertes Zephirol der I. G. Farbenindustrie in 2,5–5%iger Lösung anzuwenden. Auch ein gutes Durchmischen des mit der NaF-Venüle entnommenen Blutes mit dem Natriumfluorid ist von Wichtigkeit, und zwar soll das Blut in der Venüle gleich nach der Entnahme einmal tüchtig durchgeschüttelt werden.

Auch W. Brandt³⁾ macht in einer Arbeit über die Alkoholbestimmung im Blut auf die Wirkung der Desinfektionsmittel aufmerksam, betont aber auch die verschiedenen Momente, die bei der Beurteilung der erhaltenen Resultate zu beobachten sind. Es kommt dabei nicht nur die Konstitution der betreffenden Persönlichkeit in Frage, sondern auch die genossene Kost und deren Zusammensetzung. Auch die Wirkung der Zeit zwischen Alkoholgenuß und Blutentnahme zeigt Brandt an mehreren Kurvenbildern, an denen man deutlich den Anstieg und Abfall des Alkoholgehaltes, gemessen in Minuten nach dem Konsum, sehen kann. Aus einer Alkoholbestimmung im Harn Schlüsse zu ziehen, lehnt Brandt ab, da die bei der Verbrennung und Ausscheidung vor sich gehenden physiologischen Vorgänge noch nicht genügend erforscht sind.

Einen praktischen Apparat zum Abmessen der Bichromat-Schwefelsäure beschreiben E. Flotow und G. Nauenburg⁴⁾. Besonders für Serienuntersuchungen erscheint der Apparat besonders geeignet, er gewährleistet eine gleichmäßige automatische Abfüllung. Wie die Abb. 10 (S. 159) zeigt, besteht der Apparat⁵⁾ aus einem Vorratsgefäß aus braunem Glase von etwa 150 ccm Inhalt. Durch je ein Loch in der äußeren Wandung und in dem eingeschliffenen Glasstopfen wird die

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 59, 258 (1920). — ²⁾ Pharm. Zentralhalle 77, 332 (1936). — ³⁾ Chem. Ztg. 60, 485 (1936). — ⁴⁾ Pharm. Zentralhalle 77, 580 (1936). — ⁵⁾ Lieferant: Glasbläserei Paul Weigand, Techn. Hochschule Dresden.

Verbindung mit der Außenluft hergestellt. Der Dreiwegehahn, mit 2 x-förmig verlaufenden Kanälen, ermöglicht es, die Ablaufcapillare bald mit dem Vorratsgefäß und bald mit der Luftcapillare zu verbinden.

Zur Abmessung stellt man durch Rechtsdrehung des Hahnes (Abb. 10a) die Verbindung der Ablaufcapillare mit dem Vorratsgefäß her. Sobald der erste Tropfen aus der Capillare abfließt, bringt man den Hahn durch Linksdrehung in die in Abb. 10b wiedergegebene Stellung, wischt den Tropfen am Abflußende der Capillare, welches zu diesem Zweck gebogen und schräg abgeschliffen ist, am Rande des Gefäßes ab. Nun stellt man das Destillationsgefäß unter die Capillare und verbindet sie durch Linksdrehung des Hahnes (Abb. 10c) mit dem Luftstutzen. Sobald nichts mehr abtropft, streicht man die Ausflußspitze an der Innenwand des Destillationskolbens so lange ab, bis der Flüssigkeitsfaden in der Capillare die etwa 1 cm über dem Ausfluß angebrachte Marke erreicht hat. Ein Einfetten des Hahnküken ist nicht zulässig, und auch gar nicht nötig, da die Bichromat-Schwefelsäure den Hahn beweglich erhält. Nach Beendigung der Füllungen verschließt man das Luftrohr mit einer Gummikappe und stellt den Hahn senkrecht, so daß weder das Luftrohr noch die Ausflußcapillare mit den Hahnkanälen verbunden sind. Die Apparatur ermöglicht Abmessungen mit einer maximalen Titrationsdifferenz von 0,05 ccm 0,01 n-Thiosulfatlösung.

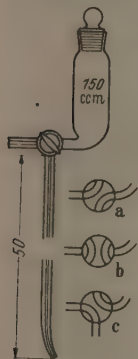


Abb. 10.



Abb. 11.

Die Alkoholdestillation läßt sich nach den Verfassern durch einfaches Stehen im Dunkeln bis zum nächsten Morgen ersetzen, da innerhalb von 12 Stdn. aller Alkohol adsorbiert und oxydiert ist. Dadurch fallen die teuren

Wasserbäder mit konstanter Temperatur fort und werden auch Fehler vermieden, die durch Abspringen von Splitterchen der Bluttrockensubstanz eintreten können. Auch die Klemmvorrichtungen an den Kolben fallen dabei fort.

A. Heiduschka und G. Steulmann¹⁾ haben die von P. Liebesny²⁾ vorgeschlagene Apparatur und Methode zur Bestimmung von Alkohol in Blut und Harn verbessert und der Methode nach E. M. P. Widmark angepaßt, da die von Liebesny vorgeschlagene colorimetrische Bestimmung zu große Differenzen aufwies. Die Apparatur nach Liebesny besteht aus einem äußeren und einem inneren Zylinder (Abb. 11). Den äußeren Zylinder, der die Form eines gewöhnlichen Reagensglases besaß, haben die Verfasser in der Weise abgeändert, daß sie ihm ein etwas kolbenförmig erweitertes unteres Ende mit flachem Boden geben, um die Oberfläche zu vergrößern (Abb. 12, S. 160). Zur Bestimmung gibt man mit einer lang ausgezogenen 5 ccm-Pipette die 0,15 n-Bichromat-Schwefelsäure

¹⁾ Pharm. Zentralhalle 77, 405 (1936). — ²⁾ Klin. Wochenschrft. 7, 1959 (1928).

(0,15 n- $K_2Cr_2O_7$ -Lösung in 50%iger Schwefelsäure) in den inneren Zylinder (Abb. 11, S. 159) und mit einer besonderen Pipette (Abb. 13) 1 ccm der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit (Harn oder Blut) in den äußeren Zylinder, gibt 2 Tropfen Natronlauge (D 1,30) hinzu, steckt beide Zylinder ineinander und schließt sie bei B an eine Wasserstrahlpumpe an. Die Saugkraft der Pumpe stellt man so ein, daß die einzelnen Luftperlen nicht mehr erkennbar sind, stellt dann die Apparatur in ein auf 100° erhitztes Ölbad und läßt sie 10 Min. in demselben. Nach Ablauf dieser Zeit nimmt man den inneren Zylinder heraus und löst dessen Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe erst

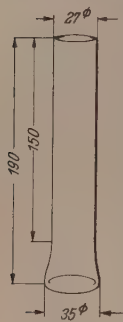


Abb. 12. Alkoholgehalt in mg/ccm.

nach der Trennung der beiden Zylinder. Dann verbindet man den inneren Zylinder bei A mit einer Spritzflasche und spült die Bichromatschwefelsäure in einen Erlenmeyerkolben. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit darf dabei in keinem Falle 100 ccm übersteigen. Man kühlt ab, setzt 1 ccm 5%ige Kaliumjodidlösung hinzu, läßt 1 Min. stehen und titriert mit 0,15 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke. Die gefundene Anzahl Kubikzentimeter 0,15 n-Thiosulfatlösung subtrahiert man von der beim Blindversuch für 5 ccm Bichromat-Schwefelsäure verbrauchten Anzahl Kubikzentimetern und multipliziert mit dem Faktor 0,77. Auf diese Weise erhält man den



Abb. 13.

Vor jeder neuen Bestimmung ist die Apparatur sorgfältig zu trocknen. Nach den angegebenen Tabellen sind die mit dieser Methode erhaltenen Werte verglichen mit den nach Widmark erhaltenen gleichwertig. In dieser Form erfordert aber die Bestimmung mehr Material, doch gebraucht man dafür weniger Zeit zur Ausführung.

E. Nicoloff und M. Marcoff¹⁾ schlagen zur Verbesserung der Alkoholbestimmungsmethode von M. Martini und A. Nourrisson²⁾ vor, die Oxydation des Alkohols unter Anwendung eines Rückflußkühlers vorzunehmen und die Ausgangsflüssigkeit 3–4mal zu destillieren, um allen Alkohol zu erhalten.

Eine von H. Newman³⁾ vorgeschlagene Methode zur Bestimmung des Äthylalkohols in Körperflüssigkeiten entspricht, soweit aus den gemachten Angaben zu ersehen ist, bis auf eine Destillation des Alkohols im Vakuum der Methode nach E. M. P. Widmark. W. Dehio.

¹⁾ Ann. Méd. légale Criminol. Police sci. 16, 391 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1212 (1936). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 68, 471 (1926). — ³⁾ Journ. pharmacol. exp. Therap. 56, 278 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1983 (1936).

Die Bestimmung des Mangans als $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$.

Von

G. Brinkmann und W. Schmedding.

[Eingegangen am 8. Juli 1938.]

Im Verlauf einer Untersuchung über Oxyde des Mangans, bei der ein Gemisch verschiedener Oxydationsstufen zu analysieren war, ergab sich die Notwendigkeit, eine möglichst zuverlässige Bestimmung des Mangans durchzuführen, da hier geringe Abweichungen das Resultat stark beeinflussen. Die Bestimmung des Mangans als Mn_3O_4 ergibt keine genauen Resultate, worauf schon A. Simon und F. Fehér¹⁾ hingewiesen haben. Eigene Versuche, die an anderer Stelle zu berichten sind, bestätigen den Befund von Simon und Fehér. Die Bestimmung des Mangans als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ist ziemlich zeitraubend, auch treten hier gelegentlich unerwartete Abweichungen ein, wenn der Niederschlag nicht eine günstige, relativ grobkristalline Form hat. Man kann aber erwarten, daß die Bestimmung des Mangans als Sulfat befriedigende Ergebnisse liefern wird, da die Temperatur, bei der das Mangansulfat eine merkbare Zersetzung erleidet, genügend hoch liegt²⁾.

Angaben der Literatur über die Bestimmung des Mangans als Sulfat.

Nach J. Volhard³⁾ wird die reine Salzlösung in einer Platinschale eingedampft und der Rückstand in der bedeckten Schale mehrere Stunden lang erhitzt. Der Rückstand hat dann die konstante Zusammensetzung MnSO_4 . Auch Chloridlösungen können so behandelt werden, nur muß der Lösung vor dem Eindampfen etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt werden.

Nach F. A. Gooch und Martha Austin⁴⁾ dampft man die Lösung in einem gewogenen Platintiegel mit einer genügenden Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbad zur Trockne ein und glüht dann den Tiegel. Dieser ruht dabei am besten auf einem Ring oder Dreieck aus Porzellan in einem größeren Porzellantiegel, der als Mantel dient, so daß Boden und Wandung des einen etwa 1 cm von der Wandung und dem Boden des

¹⁾ Ztschrft. f. Elektrochem. **38**, 137 (1932). — ²⁾ Nach den Daten von G. Marchal [Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Ergänzungsband I, S. 785 (1927)] ist eine merkliche Zersetzung bei etwa 600° zu erwarten. — ³⁾ Ann. der Chem. **198**, 329 (1879); vgl. diese Ztschrft. **20**, 285 (1881). — ⁴⁾ Ztschrft. f. anorg. Chem. **17**, 264 (1898); vgl. diese Ztschrft. **43**, 419 (1904).

anderen entfernt sind. Der äußere Tiegel kann über einem Bunsenbrenner zur Rotglut erhitzt werden, ohne daß man dabei Gefahr läuft, das Mangansulfat im inneren Tiegel zu überhitzen; das Glühen darf so rasch vor sich gehen, wie es bei Vermeidung mechanischer Verluste durch Spritzen möglich ist.

Nach den Angaben von W. Blum¹⁾ muß das Erhitzen im offenen Tiegel in einer kleinen, elektrisch geheizten Muffel vorgenommen werden und hat längere Zeit bei einer Temperatur von 450–500° zu geschehen, wenn man normales wasserfreies Sulfat erhalten will. Durch direktes Erhitzen über der Flamme oder in einem doppelten Tiegel, ohne Messen der Temperatur, ergeben sich unsichere Resultate.

C. Friedheim und E. Brühl²⁾ erhalten das Mangansulfat wasserfrei bei 330–340°, lassen es über Phosphorpentoxyd erkalten und wägen möglichst schnell im bedeckten Tiegel. Das Mangansulfat muß weiß aussehen; es darf beim Erhitzen auf 400° keine Schwefelsäure mehr abgeben.

Eigene Versuche.

Da es uns auf zuverlässige Werte ankam, sollte zunächst die für die Gewinnung eines wasserfreien Mangansulfates notwendige Erhitzungstemperatur, über die die Literaturangaben Zweifel offen lassen, einer Kontrolle unterzogen werden.

Es wurde wie folgt gearbeitet: Zu der Lösung, die keine anderen Metalle als Mangan enthielt, wurden einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Dann wurde die Flüssigkeit in einer Platinschale auf dem Sandbad zur Trockne gedampft und die Schwefelsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde in einem elektrisch geheizten Schalenofen (eigener Bauart) bei 450–500° mehrere Stunden geglüht, dann in einem mit Chlorcalcium gefüllten Exsiccator erkalten gelassen.

Bei der Ermittlung des Gewichtes stellte sich folgendes heraus: Wenn die erste, schnell erfolgende Wägung³⁾ nach kurzer Arretierung der Waage durch eine anschließende zweite kontrolliert wurde, so hatte das Gewicht in jedem Fall merklich zugenommen; wenn die zweite Wägung absichtlich etwas verzögert wurde, war die Gewichtszunahme deutlicher. In der weiteren Untersuchung wurde dann mit einer Dämpfungswaage gearbeitet, bei der man die Zunahme des Gewichtes schon während der Wägung zeitlich bequem und zuverlässig verfolgen kann.

Um zunächst Klarheit zu schaffen, ob dieses Verhalten etwa auf eine zu hohe Temperatur beim Erhitzen zurückzuführen ist, wurden mehrere Versuche durchgeführt, durch die die günstigste Lage der Erhitzungs-

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 1379 (1912); vgl. diese Ztschrft. **53**, 282 (1914). — ²⁾ Diese Ztschrft. **38**, 687 (1899). — ³⁾ Das ungefähr richtige Gewicht lag schon auf der Waagschale, die erste Wägung nahm dann etwa $\frac{1}{2}$ Min. in Anspruch.

temperatur und die Zeit, die für die Gewinnung konstanter Werte notwendig ist, ermittelt werden sollten. Bei dem benutzten elektrischen Ofen waren vorher die zu bestimmten Temperaturen gehörigen Stromstärken für die Versuchsbedingungen mit einem Thermoelement festgestellt worden (Genauigkeit $\pm 5^\circ \text{C}$).

Einen Ausschnitt aus den Ergebnissen zeigt Tabelle I.

Tabelle I.
Gewichtsmenge 180 mg Mangansulfat.

Temperatur ° C	Dauer Std.n.	Gewicht		Temperatur ° C	Dauer Std.n.	Gewicht	
		sofort	nach 1—2 Min.			sofort	nach 1—2 Min.
415	1/4	28,2616	28,2630	500	1/4	28,2590	28,2610
„	1/2	28,2575	28,2591	„	1/2	28,2559	28,2571
„	3/4	28,2564	28,2578	„	3/4	28,2553	28,2574
„	1	28,2560	28,2574	„	1	28,2553	28,2572
„	2	28,2557	28,2569	„	2	28,2553	28,2577
„	2 1/2	28,2555	28,2567	„	4	28,2553	28,2573
„	3	28,2553	28,2569	„	12	28,2553	28,2571
„	5	28,2553	28,2568				

Bei einer Erhitzungstemperatur von 415° ist zur Erreichung der Gewichtskonstanz eine Erhitzungsdauer von etwa 3 Std.n. erforderlich. Bei der Temperatur 500° ist die Gewichtskonstanz nach $3/4$ Std.n. zuverlässig erreicht. Versuche, in denen die Erhitzung 12 Std.n. fortgesetzt wurde, zeigten, daß bei dieser Temperatur noch keinerlei Zersetzung des Mangansulfates eintritt. Ein ganz geringer Zerfall ist zuerst bei 560° zu bemerken, nach 4stündigem Erhitzen trat ein Verlust von 1,2 mg ein. Bei 600° war nach 2 Std.n. eine Gewichtsverminderung von 1,4 mg festzustellen.

Eine Gewichtszunahme ist schon gleich bei Beginn der Wägung zu konstatieren, sie erreicht in 2 Min. im Durchschnitt den Wert von 2 mg.

Es liegt nahe, eine Erklärung für die Gewichtszunahme in einer Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft zu suchen. Das wasserfreie Mangansulfat müßte also in starkem Maße hierzu befähigt sein. In der Literatur ist in dieser Hinsicht nur eine kurze Bemerkung von G. v. Knorre¹⁾ zu finden, der festgestellt hat, daß eine Menge Mangansulfat von 359,4 mg an der Luft in 24 Std.n. eine Gewichtszunahme von 40 mg erfährt. Dagegen geben A. Seyewetz und Brissaud²⁾ an, daß geglühtes Mangansulfat kein Wasser aufnimmt.

¹⁾ Ztschrift. f. angew. Chem. **14**, 1152 (1901); vgl. diese Ztschrift. **43**, 420 (1904). — ²⁾ Compt. rend. **190**, 1131 (1930).

Nachdem nun festgestellt war, daß wasserfreies Mangansulfat an der Luft nicht beständig ist, mußte als nächstes klargestellt werden, welches Hydrat des Mangansulfats sich an der Luft bildet und innerhalb welchen Bereiches der Temperatur es beständig ist.

Von den älteren Arbeiten über die Wasserdampftension der Mangansulfathydrate ist die von H. Bolte¹⁾ zu erwähnen. In dieser finden sich die folgenden Angaben über die Dissoziationsspannungen der einzelnen Hydrate:

p = Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes bei der Temperatur t° .

Zusammensetzung	t°	p
$\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	14,75	10,55
„ 5 „	14,75	9,2
„ 2 „	20,01	3,48
„ $\frac{1}{2}$ „	20,01	unmeßbar klein

Bei 14,75⁰ ist die Tension des Dihydrates so klein, daß Bolte die Zersetzungstemperatur auf 20,01⁰ heraufsetzte. Bei dieser Temperatur führt er den Entwässerungsprozeß bis zu $\text{MnSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Das Monohydrat tritt dabei als selbständige Verbindung mit eigener Tension nicht auf.

Im Widerspruch dazu stehen folgende neuere Arbeiten: P. Dubois²⁾ sowie E. Rencker und P. Dubois³⁾ geben als für sich existierende Hydrate bei 20⁰ das Penta- und Monohydrat an. N. K. Woskressenskaja⁴⁾, die die tensiometrische Analyse nach J. M. van Bemmelen anwendete, fand, daß das Monohydrat bei 25⁰ existiert. F. Hammel⁵⁾ untersuchte die Mangansulfathydrate röntgenographisch und stellte fest, daß das Monohydrat und das wasserfreie Salz vollkommen verschiedene Struktur haben.

Nach den vorliegenden Arbeiten lag also die Annahme nahe, daß das durch Erhitzen wasserfrei erhaltene Mangansulfat an der Luft zunächst in das Monohydrat übergeht.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde folgender Versuch gemacht: Durch 1stündiges Erhitzen bei 500⁰ in einer Platinschale wasserfrei erhaltenes Mangansulfat wurde auf einer Dämpfungswaage gewogen und anschließend während mehrerer Stunden auf der Waagschale belassen. In kurzen Abständen wurde das Gewicht nachgeprüft. Nach ungefähr 10 Stdn. war Gewichtskonstanz erreicht. Eine weitere Gewichtszunahme war selbst nach 4 Wochen nicht festzustellen⁶⁾. Die Gewichtszunahme

¹⁾ Ztschrft. f. physik. Chem. **80**, 338 (1912). — ²⁾ Compt. rend. **198**, 1502 (1934). — ³⁾ Compt. rend. **203**, 185 (1936). — ⁴⁾ Chem. Journ. Ser. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **2**, 630 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3405 (1933). — ⁵⁾ Compt. rend. **199**, 282 (1934). — ⁶⁾ Die bedeckte Schale mit Inhalt wurde 1 Monat lang in einer Schublade aufbewahrt.

entspricht der Aufnahme von 1 Mol. H_2O für 1 Mol. MnSO_4 . In der Tabelle II ist der zeitliche Verlauf der Wasseraufnahme an der Luft mitgeteilt. In der graphischen Darstellung (Abb. 14) ist das Ergebnis mehrerer derartiger Versuche verwertet. Die Ordinate gibt die Gewichts-

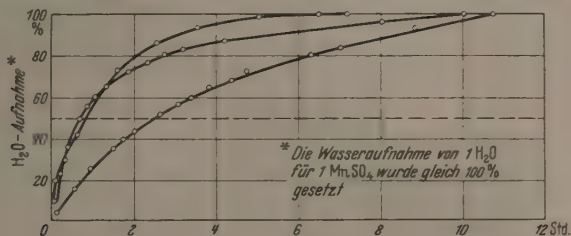


Abb. 14.

Wasseraufnahme von MnSO_4 zu $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$.

zunahme durch Addition von Wasser in Prozenten an, bezogen auf die Bildung von $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ aus MnSO_4 . In allen Versuchen war der Endwert in spätestens 15 Std. erreicht.

Tabelle II.

Leergewicht der Platinschale 28,3111 g, Einwäge 166,9 mg Mangansulfat,

Gesamtgewicht 28,4780 g.

Die Schale blieb während des Versuchs immer in der geschlossenen Waage.

Zeit	Gewicht	Zunahme	Zunahme	Zeit	Gewicht	Zunahme	Zunahme	
Min.	<i>g</i>	<i>mg</i>	‰ H ₂ O	Std.	Min.	<i>g</i>	<i>mg</i>	‰ H ₂ O
0	28,4780	0	—	—	78	28,4913	13,3	63,65
2	28,4790	1,0	4,78	—	95	28,4921	14,1	67,47
4	28,4798	1,8	8,62	—	101	28,4924	14,4	68,92
5	28,4802	2,2	10,53	—	111	28,4929	14,9	71,3
12	28,4828	4,8	22,97	*)	—	—	—	—
14,5	28,4834	5,4	25,84	—	123	28,4933	15,3	73,22
16	28,4840	6,0	28,71	2	20	28,4940	16,0	76,56
22	28,4852	7,2	34,45	2	43	28,4948	16,8	80,39
26,5	28,4860	8,0	38,28	3	12	28,4952	17,2	82,30
30	28,4865	8,5	40,67	3	42	28,4959	17,9	86,4
33	28,4870	9,0	43,06	4	12	28,4962	18,2	87,1
41	28,4880	10,0	47,74	4	37	28,4965	18,5	88,53
47	28,4890	11,0	52,64	8	2	28,4973	19,3	97,14
50	28,4893	11,3	54,07	10	2	28,4979	19,9	100,00
59	28,4902	12,2	58,39	15	—	28,4979	—	—
65	28,4908	12,8	61,25	31 Tage	28,4979	—	—	—

*) Der Versuch wurde unterbrochen, die Schale in den Exsiccator gestellt, die Auswage war am nächsten Morgen dieselbe.

Nach Beendigung des Versuches wurde der Mangengehalt durch Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat ermittelt; er wurde zu 60,7 mg gefunden. Derselbe Wert berechnet sich aus 186,8 mg $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß das Mangansulfat als Monohydrat im Gegensatz zum wasserfreien Mangansulfat bei Zimmertemperatur an der Luft mit normal vorkommenden Wasserdampfgehalten beständig ist¹⁾.

Es sollte nun weiter festgestellt werden, bei welcher Temperatur das aufgenommene Wasser wieder abgegeben wird. Zu diesem Zweck wurde das Monohydrat in einem Aluminiumblockofen erhitzt, in dem gute Temperaturkonstanz herrschte. Es zeigte sich, daß bei 130° eine langsame Zersetzung bemerkbar wurde. Bei 200° war die Zersetzung in 3–4 Stdn. vollständig. Der Rückstand war wasserfreies Mangansulfat. Andere Versuche zeigten, daß es möglich ist, aus $\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen bei 105° zum $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ zu kommen. Bis zu dieser Temperatur ist also das Mangansulfat-Monohydrat sicher beständig (Versuche bis zu 24 Stdn. Dauer).

Wenn es sich darum handelt, eine zuverlässige und kontrollierbare Bestimmung des Mangans als Sulfat durchzuführen, so ist die Wägung als $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ der Wägung als wasserfreies Sulfat vorzuziehen. Wegen der starken Tendenz des letzteren, Wasser aus der Luft anzuziehen, bekommt man schon während der Wägung, wenn sie nicht ungewöhnlich schnell erfolgt, merkliche Gewichtszunahmen.

Es ist noch die Frage zu beantworten, welche Größenordnung die Wasserdampf-tension des Monohydrates bei Zimmertemperatur besitzt, da die Beobachtung gemacht wurde, daß einerseits das wasserfreie Mangansulfat in einem schon längere Zeit benutzten, also nicht mehr ganz „trockenen“ Exsiccator ebenfalls Gewichtszunahme erfuhr, andererseits das Monohydrat auch in einem frisch gefüllten Exsiccator nicht merklich an Gewicht verlor. Zur Untersuchung wurde die Methode von van Bemmelen gewählt²⁾. In großen Exsiccatoren, die Schwefelsäure verschiedener Konzentration enthielten, wurden Platinschalen mit bestimmten Einwagen an wasserfreiem Mangansulfat und an Monohydrat längere Zeit aufbewahrt; in gewissen Zeitabständen wurde durch Wägung ermittelt, ob eine Gewichtszunahme bzw. -abnahme bei den betreffenden Präparaten erfolgt war.

Es ergab sich folgendes: Selbst über der konzentrierten Schwefelsäure des Handels (D 1,840) zeigte das wasserfreie Mangansulfat eine langsame Zunahme des Gewichtes, dagegen blieb das Gewicht von

¹⁾ Die Versuche zogen sich über mehrere Monate mit wechselndem Wetter hin. — ²⁾ Für die Anregung hierzu haben wir dem Direktor des Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. M. Trautz, zu danken.

$\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ im Verlaufe von 6 Tagen konstant; das besagt, daß die Wasserdampftension von $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ anscheinend kleiner ist als die von konzentrierter Schwefelsäure. Das wasserfreie Mangansulfat kann also selbst als kräftiges Trockenmittel dienen¹⁾. Bei einer Schwefelsäure von größerer Wasserdampftension (D 1,754; Wasserdampftension 0,2 mm bei 20°) erfolgt die Wasseraufnahme des entwässerten Mangansulfats schneller. In der Tabelle III ist ein Teil der Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle III.

Ausgegangen wurde von einem bei 500° entwässerten Mangansulfat.

Versuche	A	B	C	D
Gesamtgewicht	29,3732	28,5408	29,1290	28,3088
MnSO_4 geglüht	0,4634	0,4630	0,9140	0,4867
An der Luft	48 Stdn.	30 Stdn.	—	—
Gesamtgewicht	29,4285	28,5960	—	—
$\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	0,5187	0,5182	—	—
Aufbewahrt über konz. Schwefelsäure [D 1,840 ²⁾]				
Gewicht nach				
24 Stdn.	29,4284	28,5960	29,1296	28,3093
58 „	29,4284	28,5959	29,1310	28,3099
73 „	29,4285	28,5960	29,1312	28,3102
99 „	„	„	29,1315	28,3108
150 „	„	„	29,1325	28,3119
180 „	„	„	29,1330	28,3125
Zunahme . .	0,0 mg	0,0 mg	4,0 mg	3,7 mg
Versuche	E	F	G	H
Gesamtgewicht	29,2015	28,3510	27,9690	28,2352
MnSO_4 geglüht	0,2930	0,1362	0,1468	0,1593
An der Luft	24 Stdn.	24 Stdn.	—	—
Gesamtgewicht	29,2364	28,3672	—	—
$\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	0,3279	0,1524	—	—
Aufbewahrt über Schwefelsäure (D 1,754; Wasserdampftension 0,2 mm bei 20°)				
Gewicht nach				
24 Stdn.	29,2364	28,3672	27,9699	28,2364
48 „	„	„	27,9708	28,2373
90 „	„	„	27,9718	28,2389
150 „	„	„	27,9753	28,2432
Zunahme . .	0,0 mg	0,0 mg	6,3 mg	8,0 mg

¹⁾ Es sind Versuche im Gang, die die Brauchbarkeit von wasserfreiem Mangansulfat zum Entwässern von Alkohol prüfen sollen. — ²⁾ Über die Wasserdampftension von Schwefelsäure dieser Konzentration sind in der Literatur keine Angaben zu finden.

Zu den Versuchen G und H sei folgendes bemerkt: Nach Beendigung des Versuches zeigte das Präparat G nach 24stündigem Belassen an der Luft eine weitere Aufnahme von 11,2 *mg* Wasser entsprechend dem für die Einwage berechneten Gehalt von 17,5 *mg* bei Übergang in $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. Für das Präparat H sind die Zahlen: nachträgliche Aufnahme von 11,0 *mg* Wasser zu einem Gesamtgehalt von 19,0 *mg*.

Die Versuche erweisen, daß auch bei sehr trockener Luft keine Gefahr des Wasserverlustes für das Mangansulfat-Monohydrat besteht. Hingegen kann man erkennen, daß wasserfreies Mangansulfat bis zur Wägung nicht längere Zeit im Schwefelsäureexsiccator aufbewahrt werden darf, da es dabei merklich an Gewicht zunimmt. Es konnte aber festgestellt werden, daß bei der Aufbewahrung des wasserfreien Mangansulfates in einem mit frisch entwässertem Calciumchlorid gefüllten Exsiccator eine Gewichtszunahme in merklicher Größe nicht eintritt. Ein derartiger Exsiccator wurde bei den Versuchen für das wasserfreie Mangansulfat verwendet. In demselben Exsiccator blieb allerdings auch das Mangansulfat-Monohydrat konstant (verfolgt über 12 Std.), es gibt also an das trockene Chlorcalcium kein Wasser ab. Für die Aufbewahrung von $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, wenn es einmal gebildet ist, genügt ein Exsiccator ohne Füllung; aber auch in Exsiccatoren mit Schwefelsäurefüllung oder solchen mit schon etwas feuchtem Calciumchlorid tritt eine Gewichtsabnahme jedenfalls innerhalb mehrerer Tage nicht ein.

Der Befund, daß das wasserfreie Mangansulfat selbst über konzentrierter Schwefelsäure Wasser aufnimmt, wirkt befremdend, zumal die Wasseraufnahme in einem Exsiccator mit frisch entwässertem Calciumchlorid nicht zu bemerken ist. Man könnte vermuten, daß das über der konzentrierten Schwefelsäure in Dampfform befindliche Schwefeltrioxyd die Ursache für die Gewichtszunahme ist [nach E. W. Morley¹⁾ nimmt 1 l Gas bei Zimmertemperatur in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure allerdings nur etwa $4 \cdot 10^{-4}$ *mg* SO_3 auf]; jedoch erfährt einmal das Monohydrat unter denselben Bedingungen keine Gewichtszunahme, dann aber konnte eine Vermehrung des Gewichtes über den Wert hinaus, der der Umwandlung von Mangansulfat in $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ entspricht, nicht festgestellt werden, als das Mangansulfat nach dem Aufbewahren über konzentrierter Schwefelsäure zur Kontrolle durch Einwirkung feuchter Luft in das Monohydrat übergeführt wurde.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß die Bestimmung des Mangans in der Form des wasserfreien Sulfates wegen der hohen Tendenz des letzteren, Wasserdampf anzuziehen, nachteilig ist, wenn es auf genaue Werte ankommt; dagegen wird empfohlen, als Wägungsform das Mangansulfat-Monohydrat zu wählen.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 44, 407 (1905); siehe auch A. Klemenc, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen, S. 38 (1938).

Folgende Arbeitsvorschrift, die durch eine größere Anzahl von Bestimmungen geprüft worden ist, wird hierfür vorgeschlagen:

Man versetzt die Lösung, die außer Mangan keine anderen Metall-Ionen mehr enthält, mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, dampft auf dem Sandbad zur Trockne und raucht die Schwefelsäure bei 250° ab. Dann erhitzt man den Rückstand im elektrischen Ofen 20 bis 30 Min. lang bei 500° . Nun feuchtet man das Mangansulfat mit wenig Wasser an, dampft auf dem Sandbad bei etwa 100° zur Trockne ein und erwärmt im Trockenofen bei 110° bis zum konstanten Gewicht, das in etwa 30 Min. erreicht ist.

Um aus dem Mangansulfat-Monohydrat den Mangangehalt zu berechnen, ist als Faktor der Quotient

$$F = \frac{\text{Mn}}{\text{MnSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}} = 0,3251$$

zu nehmen.

Anmerkung: Gelegentlich der Durchführung einer Reihe von Cadmiumbestimmungen, bei denen als Wägungsform das wasserfreie Cadmiumsulfat verwendet werden sollte, wurden im Hinblick auf das Verhalten des Mangansulfates die entsprechenden Verhältnisse beim Cadmiumsulfat kurz untersucht.

Hier zeigte sich folgendes: Das Cadmiumsulfat läßt sich schon bei $250-260^\circ$ in 20–30 Min. praktisch vollständig von der in geringem Überschuß zugesetzten Schwefelsäure befreien, bei weiterem Erhitzen im elektrischen Ofen auf 400° (10 Min. genügen) tritt nur noch ein Verlust von 0,1–0,3 mg ein. Auch bei anschließendem Erhitzen auf 500° (mehrmals je 15 Min.) war keine Gewichtsverminderung festzustellen, so daß das Sulfat bei dieser Temperatur noch keine Zersetzung erleidet. Auf der Waage war der Rückstand nach 1–2 Min. konstant; er blieb es über mehrere Minuten. Andeutungen für die Existenz eines Hydrates mit niedriger Wasserdampftension konnten nur in folgenden Beobachtungen gefunden werden: Bei sehr feuchtem Wetter war eine langsame Zunahme des Gewichtes des Sulfates auf der Dämpfungswaage zu erkennen (in 8 Min. 0,4 mg); ferner zeigten Präparate, die nach 4–5 Tagen zur Kontrolle gewogen wurden (inzwischen wurden sie in einem schon länger in Gebrauch befindlichen Exsiccator aufbewahrt), eine Gewichtszunahme von 0,8–1,0 mg. Nach 10 Min. dauerndem Erhitzen auf 500° war das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht. Da die Fehler, die durch dieses Verhalten etwa verursacht werden könnten, leicht zu vermeiden sind, wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Für die Ausführung der Bestimmung des Cadmiums als Sulfat ist noch folgendes zu bemerken: Das Eindampfen der mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Salzlösung kann bequem auf einer elektrischen

Heizplatte (es wurde eine eigens für diesen Zweck gebaute Platte mit Abdeckung aus Aluminiumblech verwendet) vorgenommen werden, jedoch muß man darauf achten, daß die Oberflächentemperatur (gemessen mit einem Aluminiumblöckchen, das in einer Bohrung ein Thermometer trägt) nicht über 120—125° liegt, da die Flüssigkeit sonst zu spritzen beginnt, sobald das Wasser zum größten Teil verdampft ist. Wenn man diese Temperaturgrenze nicht überschreitet, kann man das Abdampfen über Nacht vor sich gehen lassen. Sobald das Wasser entfernt ist und der Rückstand nur noch die überschüssige Schwefelsäure enthält, steigert man die Temperatur der Heizplatte auf 250—260°. Bei dieser Temperatur raucht die Schwefelsäure langsam ab. Für die Regulierung der Platte wurde ein Gittergleitwiderstand von 700 Ohm (Schniewindt, Neuenrade i. W.) verwendet. (Die Heizplatte hat einen Widerstand von 500 Ohm, sie ist mit 0,2 mm starkem Chronindraht gewickelt.) Die Stellung des Drehkontaktes, die bestimmten Oberflächentemperaturen der Heizplatte entspricht, wurde durch Messung bei aufstehendem Tiegel ein für allemal ermittelt.

Münster i. W., den 7. Juli 1938. Chemisches Institut der Universität.

Methode zur photometrischen Bestimmung des Wolframs im Stahl.

Von

G. Bogatzki, Oberndorf/N.

[Eingegangen am 9. Juli 1938.]

Die Wolframbestimmung im Stahl wird zur Zeit wohl hauptsächlich gewichtsanalytisch ausgeführt, indem die Probe in Salzsäure gelöst, das zurückbleibende Wolframpulver mit Salpetersäure zu Wolframtrioxyd oxydiert und nach Filtration als solches zur Wägung gebracht wird. Dabei sind die Ausführungsformen dieser Methode etwas unterschiedlich. Während die älteren Arbeitsvorschriften ein Eindampfen zwecks restloser Abscheidung fordern, gelingt es nach den neueren Verfahren, auch ohne Eindampfen und Rösten des Rückstandes eine praktisch quantitative Fällung des Wolframs in Form von Wolframtrioxyd zu erzielen. Diese letztere Ausführungsart hat bei zweckentsprechender Anwendung den Vorteil, daß Silicium und Eisen nur in geringen Mengen mit ausfallen, die für betriebspraktische Zwecke, namentlich bei der Bestimmung höherer Wolframgehalte vernachlässigt werden können. Das ausfallende Wolframtrioxyd kann in diesem Fall — vorausgesetzt, daß nicht gleichzeitig höhere Chrom- und Molybdängehalte vorliegen — ohne weitere Behandlung nach dem Abfiltrieren und Glühen zur Auswertung gelangen. Nicht so glatt ist die Erfassung des Wolframs, wenn Stähle mit geringerem

Gehalt vorliegen oder aber Stähle, denen gleichzeitig größere Mengen Molybdän oder Chrom beilegiert worden sind. Im ersten Fall besteht die Gefahr, daß infolge der erforderlichen größeren Einwage beträchtliche Mengen Eisenoxyd und Siliciumdioxyd mitabgeschieden werden; ebenso können im anderen Fall beträchtliche Anteile Molybdän von dem Wolframtrioxyd eingeschlossen werden, oder es gelingt nicht, wie bei den noch mit Chrom legierten Stahlsorten, überhaupt vollständige Lösung zu erzielen. Das Wolframtrioxyd ist dann so stark verunreinigt, daß die Abtrennung oder Zurückbestimmung der mitabgeschiedenen Bestandteile notwendig wird. Naturgemäß wird damit der Arbeitsgang zeitraubend und umständlich und ist zeitlich oft nicht mit den Erfordernissen des Betriebes in Einklang zu bringen.

Der Zweck der im vorliegenden wiedergegebenen Arbeit war nun, eine photometrische Methode aufzufinden, welche die Bestimmung des Wolframs auch in den oben genannten schwierigeren Fällen auf einfachem Wege ermöglichen sollte. Hierzu war es erforderlich, eine Farbreaktion aufzufinden, die einerseits auch in Gegenwart von Eisen durchführbar sein mußte, um eine zeitraubende Abtrennung des Wolframs zu ersparen, die andererseits aber auch keine Störung durch die übrigen in legierten Stählen vorkommenden Legierungsanteile erfahren durfte.

In der Literatur ist eine größere Anzahl Farbreaktionen angegeben und es sind Verfahren zur colorimetrischen Wolframbestimmung beschrieben worden, ohne daß bis jetzt ein allgemein auf die Stahlanalyse anwendbares Verfahren bekanntgeworden wäre. Die Schwierigkeit, eine Farbreaktion des im Stahl enthaltenen Wolframs durchzuführen, liegt darin, daß einmal durch das Eisen selbst und zum andern durch die übrigen meist vorkommenden Legierungsbestandteile, in erster Linie Molybdän, dann Chrom, Vanadin usw., die Reaktion weitgehend gestört wird. So finden die meisten Farbreaktionen nicht oder nur ungenügend statt, wenn z. B. Eisen in größerer Menge in der Lösung gleichzeitig zugegen ist, oder aber es entstehen störende Färbungen, wie dieses bei Anwesenheit von Molybdän, Vanadin usw. der Fall ist.

Die bekannteste Farbreaktion beruht auf der Bildung blauer löslicher Wolframoxyside durch Versetzen schwach angesäuerter Wolframatlösung oder komplex gelöster Phosphorwolframsäure mit einem Reduktionsmittel. Eine Anzahl von Arbeitsvorschriften zur colorimetrischen Wolframbestimmung, die sich hauptsächlich in der Art der angewendeten Reduktionsmittel unterscheiden, ist hierauf begründet. So benutzt C. Frabot¹⁾ zum Reduzieren Harnsäure, A. Travers²⁾ Titantrichlorid. W. R. Schoeller und A. R. Powell³⁾ verwenden metallisches Zink oder Zinnchlorür,

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. 9, 371 (1904). — ²⁾ Compt. rend. 166, 416 (1918); vgl. diese Ztschrft. 57, 462 (1918). — ³⁾ Eng. Mining Journ. 106, 794 (1918); vgl. diese Ztschrft. 62, 362 (1932).

F. Feigl und P. Krumholz¹⁾ versetzen mit Rhodankalium und reduzieren dann mit Stannochlorid oder Titantrichlorid. Bei diesen Reaktionen stört unter anderem Molybdän, das ebenfalls eine Färbung hervorruft. Bei gleichzeitiger Anwesenheit größerer Mengen Eisen ist die Reduktion überhaupt nur unvollkommen durchzuführen und bleibt ganz aus, wenn die Menge des Eisens mehr als etwa das 25fache vom Wolfram beträgt. N. M. Miloslawski und A. B. Gurewitsch²⁾ beschreiben eine mikrorcolorimetrische Methode und trennen hierbei Wolfram als Wolframtrioxyd von der Stahllösung ab, lösen das Wolframtrioxyd in Natronlauge und reduzieren nach Ansäuern mit Salz- und Phosphorsäure mit Stannochlorid. Bei hoch mit Molybdän legierten Stählen ist die Mitabscheidung von Molybdän zu befürchten, das eine störende Eigenfärbung hervorrufen würde. F. M. Schemjakin, A. W. Wesselowa, M. I. Wladimirowa³⁾ fällen das Wolfram in salzsaurer Lösung mit Kupfersulfat als Kupferwolframat und bestimmen nach Lösen des letzteren das Kupfer colorimetrisch als Maßstab für den Wolframgehalt. Die Reaktion stören Molybdän, Vanadin, Kieselsäure und Phosphat. Eine weitere, für eisenfreie Wolframlösungen geeignete Farbreaktion ist die Bildung gelbgefärbter Vanadophosphorwolframsäure, die durch Versetzen phosphorsäurehaltiger Wolframatlösungen mit Vanadat entsteht; diese Reaktion wird von E. R. Wrigth und M. G. Mellon⁴⁾ zur photometrischen Vanadinbestimmung im Stahl angewendet. Die Lösung muß nach Versuchen des Verfassers auf 100 *ccm* möglichst 1 *ccm* Phosphorsäure (D 1,7) und 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) im Überschuß enthalten. Hierzu gibt man etwa 25 *mg* in Lösung befindliches Ammoniumvanadat. Eisen stört insofern, als bei Anwesenheit größerer Mengen die Reaktion nicht eintritt. Zwei organische Reagenzien, Rhodamin B und Hydrochinon, hat G. Heyne⁵⁾ zur Bestimmung der geringen Wolframmengen der Glühlampenbeschläge angewendet. Das Rhodamin B⁶⁾, in Lösung gelbrot mit grünlicher Fluoreszenz, ändert den Farbton beim Versetzen mit schwach angesäuerter Wolframatlösung nach Blauviolett, wobei gleichzeitig eine rötlichbraune Fluoreszenz eintritt. Auch diese Reaktion bleibt aus, wenn die Lösung größere Mengen Eisen enthält. Die weitere von G. Heyne angewendete Reaktion beruht auf der Rotfärbung, die Wolframate, die in konz. Schwefelsäure gelöst sind, mit Phenolen, insbesondere mit Phenol und Hydrochinon⁷⁾ geben. Der eben genannte Verfasser benutzt Hydrochinon als Farbreagens. Die Reaktion muß in

¹⁾ Angew. Chem. **45**, 674 (1932); vgl. diese Ztschrft. **97**, 332 (1934); **98**, 294 (1934). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 1170 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4537 (1937). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) **5**, 231 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 826 (1936). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 251 (1937). — ⁵⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 237 (1931). — ⁶⁾ E. Eegriwe, diese Ztschrft. **70**, 400 (1927). — ⁷⁾ E. Defacqz, Compt. rend. **123** 308 (1896); vgl. diese Ztschrft. **48**, 194 (1909).

konzentriert schwefelsaurer Lösung vorgenommen werden. Nach Heyne darf die Schwefelsäurelösung kein Wasser anziehen, weil dann der Farbton blasser wird. Wie weiter angegeben, stören Perrhenate, Molybdate, ferner EisenIII, TitanIV¹⁾ und Niob. Ohne Einfluß sollen dagegen geringe Mengen Alkalien, Phosphorsäure und Nickel sein. Während dreiwertiges Eisen eine Braunfärbung der Lösung hervorruft, kann EisenII in größerer Menge vorhanden sein, ohne die Wolframfarbenreaktion zu beeinflussen oder eine störende Eigenfärbung hervorzurufen.

Die Hydrochinonreaktion ausgenommen, tritt bei den vorher genannten Reaktionen unter anderem die Schwierigkeit auf, daß höhere Eisenkonzentrationen die Farbreaktionen verhindern. Da dieser Umstand bei den verschiedenartigsten Reagenzien in gleichem Maße eintritt, muß man annehmen, daß das Wolfram bei großem Eisenüberschuß und kleineren Säurekonzentrationen sowohl vom dreiwertigen als auch vom zweiwertigen Eisen zu einer stabilen, löslichen Verbindung komplex abgebunden wird und daher in einer wenig reaktionsfähigen Form vorliegt. Daß bei der Hydrochinonreaktion auch in Gegenwart größerer Eisenanteile der Farbton entsteht, würde sich dann so erklären lassen, daß durch die Anwesenheit der großen Schwefelsäuremengen der Eisenwolframatkomplex weitgehend aufgespalten ist.

Für die Stahlanalyse war eine Methode, welche die Abtrennung des Eisens vom Wolfram erfordert, wegen der dadurch bedingten beträchtlichen Ausführungsdauer von Nachteil, zumal kein Verfahren bekannt ist, das die Trennung Eisen — Wolfram einfach und schnell durchzuführen gestattet. Eine Abtrennung des Wolframtrioxyds, wie sie von N. M. Miloslawski und A. W. Gurewitsch²⁾ vorgenommen wird, ist allenfalls als mikrorolorimetrische Methode dann geeignet, wenn wenig Probenmaterial zur Verfügung steht. Für normale Untersuchungen kann das Wolframtrioxyd, wenn es einmal abgetrennt ist, auch gewichtsanalytisch ausgewertet werden, zumal es ja auch für die colorimetrische Reaktion frei von Molybdän sein muß und bei chromcarbidreichem Material ungenügender Aufschluß der Probe zu befürchten ist. Eine in Gegenwart von Eisen ausführbare Reaktion außer der mit Hydrochinon war nicht aufzufinden. Diese wurde daher einer eingehenden Prüfung unterzogen, und es wurde versucht, auf diesem Wege ein allgemein auf die Stahlanalyse anwendbares Verfahren zur photometrischen Bestimmung des Wolframs aufzufinden. Die photometrische Auswertung der im folgenden beschriebenen Versuchsreihen wurde mit dem Pulfrichphotometer der Firma Carl Zeiss, Jena³⁾ vorgenommen unter Benutzung der einfachen Photometerlampe und der Quecksilberlampe „Hagephot“.

1) E. Defacqz, a. a. O. A. Carnot und Goutal, Compt. rend. 125, 75 (1896). — 2) a. a. O. — 3) Druckschrift Meß 430 d/IV.

Wie Heyne angibt, findet die Reaktion nur in konzentriert schwefelsaurer Lösung statt; der Farbton verblaßt mit zunehmendem Wassergehalt. Es mußte zuerst geprüft werden, wie weit der Farbton von der Konzentration der Schwefelsäure abhängig ist, ob tatsächlich schon durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft eine Schwächung des Farbtones eintritt, und weiter, wie in Verbindung damit sich eine Änderung des Hydrochinongehaltes der Lösung auswirkt. Zur Klärung dieser Fragen wurden fünf Versuchsreihen mit reiner Wolframatlösung aufgestellt. In 100 ccm-Meßkölbchen wurden je 5 ccm Wolframatlösung, die 1 mg W entsprachen, mit 5 ccm Schwefelsäure (D 1,84) versetzt und bis zum Abrauchen weißer Schwefeltrioxyddämpfe erhitzt. In Versuchsreihe I wurde, nachdem von 0—10 ccm ansteigende Mengen Wasser zugegeben worden waren, jede Probe mit 10 ccm einer 10%igen Hydrochinon-

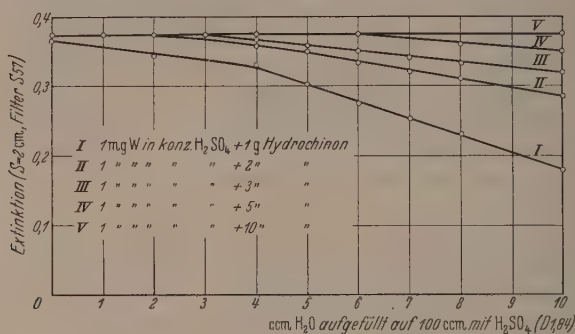


Abb. 15.

Schwefelsäurelösung versetzt und mit Schwefelsäure (D 1,84) auf 100 ccm aufgefüllt. Desgleichen kamen zu

Versuchsreihe II	20 ccm	Hydrochinon-Schwefelsäure
„ III	30 „	„ „ „
„ IV	50 „	„ „ „

und in Versuchsreihe V wurde die Lösung mit Hydrochinon-Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt.

Die entstandene Rotfärbung der Lösungen wurde im Photometer unter Anwendung des Filters S 57 und von 20 mm-Küvetten gegen Wasser gemessen. Das Ergebnis zeigt Abb. 15. Aus dem Verlauf der fünf Kurven ist ersichtlich, daß man bei genügendem Hydrochinongehalt in gewissen Grenzen Wasser zusetzen kann, ohne den Farbton zu schwächen, und daß die Konstanz mit steigendem Hydrochinongehalt zunimmt. Die Lösung kann ohne Nachteil etwa so viel Wasser zusätzlich enthalten, wie sie Gramm Hydrochinon enthält. Es besteht daher kaum die Gefahr, daß während der Behandlung oder des Meßvorganges durch Luftfeuchtigkeit

eine Beeinflussung der Farbintensität auftritt. Immerhin ist eine hohe Konzentration an Schwefelsäure erforderlich, so daß Lösungen entstehen, die für photometrische Messungen an und für sich mit gewissen Nachteilen behaftet sind. Durch geeignete Arbeitsweise ließ sich jedoch erreichen, daß die Handhabung dieser konzentrierten Lösungen auch bei Reihenanalysen kaum Schwierigkeiten macht. Die Küvetten von Zeiss haben sich bis jetzt nach etwa 1/2jährigem Gebrauch, wobei täglich etwa zehn Proben zu messen waren, als völlig haltbar gegen die Lösung erwiesen.

Es mußte weiter eine Prüfung über den etwaigen Einfluß der im Stahl neben dem Wolfram vorkommenden Legierungsbestandteile vorgenommen werden. Das Eisen selbst stört nicht, wenn es, wie eingangs erwähnt, in zweiwertiger Form vorliegt. Zweckmäßig reduziert man das aus dem Arbeitsgang hervorgehende EisenIII mit Zinnchlorürlösung, wobei zu beachten ist, daß die Lösung zwecks Verhinderung einer Zinnsulfatabscheidung eine gewisse Menge Phosphorsäure enthalten muß. Durch diese Reduktion wird gleichzeitig der Einfluß des Molybdäns ausgeschaltet. Dieses gibt wohl als Molybdat mit Hydrochinon-Schwefelsäure je nach den Versuchsbedingungen eine rote, braune oder blaue Färbung. Wird das Molybdat aber vor dem Hydrochinon-Schwefelsäurezusatz mit Stannochloridlösung zu MolybdänV reduziert, so tritt auch bei Anwesenheit größerer Molybdänmengen keinerlei Farbreaktion auf. Es wurde weiter der etwaige Einfluß von ChromIII, VanadinIII, TitanIV, Nickel, Aluminium, Kupfer, Mangan und Tantal geprüft, die bis auf Titan keine störende Farbreaktion erzeugten. Titan bildet unter den vorliegenden Bedingungen eine rote Färbung, die sehr der vom Wolfram hervorgerufenen gleicht und von dieser kaum unterschieden werden kann. Versuche, diese Titanfärbung durch Zusätze zu beseitigen, wobei auch Fluoride herangezogen wurden, haben keinen Erfolg gezeitigt, so daß bei der praktischen Anwendung dieser Reaktion zur Wolframphotometrie die Abwesenheit von Titan vorauszusetzen ist. Obwohl es an und für sich selten vorkommt, daß neben Wolfram auch Titan legiert wird, war für besondere Fälle die Einschaltung einer qualitativen Prüfung auf Titan zweckmäßig, um fehlerhafte Wolframbestimmungen zu verhindern. Es wird hierauf weiter unten noch eingegangen.

Der Einfluß von Anionen ist wie folgt zu beachten: Wie Heyne bereits festgestellt hat, müssen Nitrate vollkommen beseitigt werden. Dagegen stört eine geringe Menge Phosphorsäure nicht; bei größerem Zusatz findet ein Verblässen des Farbtones statt. Von besonderem Einfluß sind Chloride, deren Anwesenheit in der Lösung selbst schon in geringen Mengen eine Verschiebung der spektralen Extinktionskurve bewirkt, die sich äußerlich durch eine Änderung des Farbtones von Gelblich-Rot nach Bläulich-Rot anzeigt. Da wegen der erforderlichen Anwesenheit von

Stannochlorid der Chlorideinfluß nicht auszuschalten war, mußte eine genaue Untersuchung über die hierdurch stattfindende Beeinflussung der Extinktion vorgenommen werden.

In Abb. 16 zeigt Kurve I den spektralen Extinktionsverlauf des Wolframat-Hydrochinons ohne Chloridzusatz, im Versuch der Kurve II wurde vor dem Auffüllen 1 g HCl in Form von Salzsäure zugegeben. Der größte Teil an Chlorwasserstoff wurde durch die konz. Schwefelsäure unter stürmischer Gasentwicklung wieder ausgetrieben. Die zurückbleibende Menge betrug laut Analyse 0,32 g HCl. Chloride bewirken in sämtlichen Spektralbezirken, also in den Durchlaßbereichen aller Filter eine beträchtliche Extinktionsänderung; es muß darum ein Chloridzusatz unbedingt immer gleich groß bemessen werden.

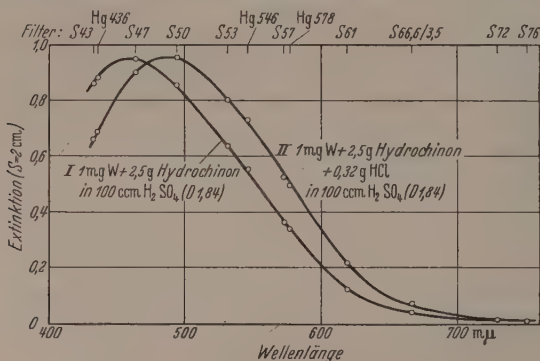


Abb. 16.

Bevor nun auf Grund der gewonnenen Erkenntnisse ein Arbeitsverfahren aufgestellt werden konnte, waren noch folgende Umstände zu berücksichtigen. Die Farbreaktion des Wolframs tritt nur ein, wenn das Wolfram in der sechswertigen Form vorliegt; die niedrigeren Oxydationsstufen, z. B. die blauen Wolframoxyde, geben keine Farbreaktion mit Hydrochinon. Da namentlich bei Lösungen von hoch mit Wolfram legierten Stählen durch den Zinnchlorürzusatz ein Teil des Wolframs reduziert werden kann, muß die Lösung zur Verhinderung von Minderbefunden eine gewisse Menge Phosphorsäure enthalten. Diese setzt die Reduzierbarkeit des Wolframat herab, muß aber immer gleich groß bemessen sein, da hierdurch die Extinktion um einen kleinen Betrag verändert wird. Weiter zeigte es sich, daß die Hydrochinon-Schwefelsäure nicht haltbar ist und bei Verwendung einer mehr als 2 Tage alten Lösung ungenaue Ergebnisse erhalten werden.

Arbeitsverfahren.

0,5 g Stahl werden in einem 100 ccm-Meßkolben mit 25 ccm eines Schwefelsäure-Phosphorsäure-Gemisches unter Erwärmen gelöst; die

Lösung wird zur Oxydation tropfenweise mit Salpetersäure versetzt, bis der bekannte Farbumschlag erfolgt; dann wird bis zum beginnenden Abrauchen weißer Schwefeltrioxyddämpfe eingeengt. Man läßt etwas erkalten, fügt etwa 50 *ccm* Wasser zu und läßt völlig abkühlen. Man gibt nun weiter 5 *ccm* Zinnchlorürlösung zu und füllt bis zur Marke auf. Nach dem Umschütteln werden mittels Vollpipette 2 *ccm* in ein kleines Gefäß (am besten 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben) eingetragen und 20 *ccm* Hydrochinon-Schwefelsäure ebenfalls mittels Pipette unter anfänglichem Umschütteln zugegeben. Nach dem Erkalten und nach Verlauf von etwa 3 Min. wird die entstandene Rotfärbung im Photometer bei vorgeschaltetem Filter S 57 gegen Wasser gemessen, das in die zweite für den Vergleichsstrahlengang bestimmte Küvette eingefüllt wird. Und zwar verwendet man für Wolframgehalte von 0,2–5% 20 *mm*-Küvetten und für solche von 5–20% Wolfram 5 *mm*-Küvetten. Bei chromhaltigen Stählen ist, der Eigenfärbung der Chromlösung entsprechend, ein kleiner Betrag vom gefundenen Wolframgehalt in Abzug zu bringen. Für je 1% Cr beträgt dieser 0,01% W.

Erforderliche Lösungen:

Schwefel-Phosphorsäure:	400 <i>ccm</i> Phosphorsäure (D 1,7)
	+ 120 <i>ccm</i> Schwefelsäure (D 1,84)
	+ x <i>ccm</i> Wasser
	= 1000 <i>ccm</i>
Zinnchlorürlösung:	200 g Stannochlorid ($\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)
	+ 100 <i>ccm</i> Salzsäure (D 1,19)
	+ x <i>ccm</i> Wasser
	= 500 <i>ccm</i>

Hydrochinon-Schwefelsäure: 100 g Hydrochinon (reinst, Merck) werden in einem 1000 *ccm*-Meßkolben mit etwa 800 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) gelöst (Flocken mit Glasstab zerdrücken) und mit konz. Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt. Falls schwerlösliche Teilchen zurückbleiben, filtriert man durch Glaswolle oder besser durch einen Schottschen Filtertiegel 11 G 1. Diese Lösung ist nicht lange haltbar; man verwende deshalb möglichst eine frische, höchstens aber 2 Tage alte Lösung und setze im obigen Verhältnis nicht mehr an, als man in dieser Zeit voraussichtlich braucht.

Obwohl der Durchlaßbereich des gewählten Filters S 57 nicht im Absorptionsmaximum, sondern an einer Absorptionskante liegt (Abb. 16, S. 176), sind doch sehr genaue Einstellungen möglich. Farbunterschiede der Okularhalbkreisfelder treten erst bei höheren Extinktionen auf; aber auch dann sind bei einiger Übung genaue Einstellungen möglich. Das gewählte Filter hat vor allem den Vorteil, daß eine durch etwaige organische Verunreinigungen der Reagenzien oder aber durch nicht

völliges Vertreiben der Salpetersäure hervorgerufene schwache Gelb- oder Hellbraunfärbung keinen störenden Einfluß ausübt. Die Eichkurve (Abb. 17) wird am einfachsten mittels einiger gravimetrisch genau untersuchter Proben mit den ungefähren Wolframgehalten von 1, 2, 5, 10 und 20% aufgestellt.

Infolge eines kleinen Filterfehlers sind die Eichkurven nicht völlig geradlinig, sondern nach den höheren Extinktionen zunehmend schwach gekrümmt. (Siehe Zeiss-Druckschrift Meß 430 α /IV 5. 46.)

Steht die Quecksilberlampe „Hagephot“ zur Verfügung, so wird diese vorteilhaft angewendet in Verbindung mit dem Filter Hg 578. Da hiermit die Messung in völlig monochromatischem Licht erfolgt, werden auch geradlinig verlaufende Eichkurven erhalten. Dadurch ist es möglich, auch ohne Eichkurve mittels eines Eichfaktors den Wolframgehalt zu berechnen. Als Eichfaktor wurde nach der oben angegebenen

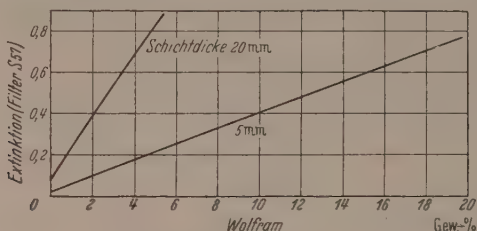


Abb. 17.
Wolfram-Eichkurve.

Arbeitsweise gefunden: $(k - 0,042) \cdot 14,05 = c$ (% W). k ist die Extinktion, auf 1 cm Schichtdicke berechnet; $- 0,042$ entspricht der vom Wolframgehalt unabhängigen Eigenfärbung der Reagenzien und wurde ermittelt, indem die Lösung eines wolframfreien Stahles gemessen wurde.

In titanfreien Stählen ermöglicht die beschriebene Methode, den Wolframgehalt in etwa 50 Min. mit hinreichender Genauigkeit zu ermitteln. Es wird je nach subjektivem Einstellungsvermögen auf Helligkeitsgleichheit eine Genauigkeit von mindestens 97–99% erreicht. In Zahlentafel I (S. 179) sind Ergebnisse nach dem gravimetrischen und dem photometrischen Verfahren einander gegenübergestellt.

Das Pipettieren hat natürlich sorgfältig zu geschehen; beim Abnehmen der 2 Kubikzentimeter ist es zweckmäßig, den Rest der Lösung sofort, nachdem der letzte Tropfen gefallen ist, auszublasen, um zu verhindern, daß verschieden große Lösungsmengen in der Spitze zurückgehalten werden. Das Auslaufen der Hydrochinon-Schwefelsäure soll nicht durch Einblasen in die Pipette beschleunigt werden. Selbstverständlich können auch 5 cm Lösung mit 50 cm Hydrochinon-

Tabelle I.
Photometrische Wolfram-Bestimmung in verschiedenen legierten Stählen.

Probe-Nr.	Zusammensetzung der Proben										W	
	C %	Mn %	Si %	P %	S %	Cu %	Cr %	V %	Co %	Mo %	gravimetrisch bestimmt %	photometrisch bestimmt %
1	0,64	0,41	0,25	0,018	0,012	0,048	—	—	—	—	1,92	1,92
2	0,69	0,42	0,31	0,014	0,009	0,042	—	—	—	—	1,80	1,81
3	0,64	0,64	0,42	0,028	0,013	0,096	—	—	—	—	2,17	2,14
4	0,87	0,88	—	—	—	—	0,95	0,09	—	0,05	1,10	1,09
5	0,95	0,41	—	—	—	—	1,19	0,09	—	0,07	1,07	1,06
6	0,93	0,95	—	—	—	—	1,20	1,30	—	0,18	1,30	1,32
7	1,25	0,31	—	—	—	—	0,39	0,49	—	0,07	6,95	7,06
8	1,42	0,27	—	—	—	—	0,70	0,28	—	0,04	5,01	4,90
9	0,76	0,14	—	—	—	—	4,08	1,77	—	1,98	10,70	10,58
10	0,76	0,13	—	—	—	—	4,07	2,36	—	0,18	12,79	12,55
11	0,75	0,17	—	—	—	—	4,26	1,45	—	0,64	16,65	16,58
12	0,66	0,16	—	—	—	—	4,22	1,32	—	0,63	18,60	18,53
13	0,74	0,23	—	—	—	—	4,31	1,60	—	0,46	17,82	17,65
14	0,66	0,14	—	—	—	—	4,00	1,56	9,88	0,05	17,72	17,56
15	0,76	0,27	—	—	—	—	4,13	1,85	5,06	0,57	19,58	19,35
16	0,80	0,20	—	—	—	—	4,29	2,38	—	3,88	5,97	6,03
17	1,32	0,15	—	—	—	—	4,35	2,99	—	3,31	0,0	0,07
18	0,73	0,23	—	—	—	—	4,44	1,27	—	8,60	2,44	2,40
19	2,09	0,18	—	—	—	—	10,11	0,42	—	0,10	nicht best.	0,16
20	2,18	0,52	—	—	—	—	10,08	0,35	—	0,06	0,18*	0,29
21	2,04	—	—	—	—	—	13,00	0,10	—	—	1,03*	1,19
22	2,00	—	—	—	—	—	12,38	0,16	—	—	1,24*	1,36

* Die Proben waren in Salzsäure nicht völlig löslich, es mußte daher ein Aufschluß vorgenommen werden. Trotz mehrfach wiederholten Eindampfens gelang es nicht, auf die Höhe des photometrisch gefundenen Wertes zu kommen.

Schwefelsäure versetzt werden; der Verbrauch an Hydrochinon und Schwefelsäure ist dann aber beträchtlich.

Weiter darf das Eindampfen der Lösung möglichst nicht so weit getrieben werden, daß eine Eisenphosphatabscheidung stattfindet. Sollte sich die Lösung beim Verdünnen trüben — ein Zeichen dafür, daß zu weit abgeraucht wurde — so ist es zweckmäßig, unmittelbar vor dem Abpipettieren nochmals umzuschütteln, um entsprechende Anteile vom Niederschlag, der etwas Wolfram einschließen kann, mit zu erfassen. Beim Versetzen mit der Hydrochinon-Schwefelsäure geht der Niederschlag wieder in Lösung, und es treten keine Verluste auf. Man achte ferner darauf, daß in der zu photometrierenden Lösung keine Gasbläschen, die vom Chlorwasserstoff herrühren, vorhanden sind. Diese sind leicht zu erkennen, wenn die Lösung in den Strahlengang des Photometers gebracht wird. Sollten derartige Gasbläschen vorhanden sein, muß einige Minuten mit der Messung gewartet werden.

Wie schon erwähnt, gibt Titan im vorliegenden Fall die gleiche Färbung wie Wolfram. Während aber die Wolframfärbung eine hohe Schwefelsäurekonzentration erfordert und rasch abnimmt, wenn der zusätzliche Wassergehalt mehr als 10% beträgt, ist die Titanfärbung beständiger und bleibt noch bei einem Wasserzusatz von 50% intensiv erhalten, während der Wolframfarbkomplex bei dieser Verdünnung fast gänzlich zerstört ist. Auf Grund dieser Tatsache läßt sich eine qualitative Prüfung auf Titan mit der vorliegenden Lösung auf folgende, recht einfache Weise ausführen. In einen 25 *ccm*-Meßzylinder gibt man 10 *ccm* der zur Wolframbestimmung vorhandenen Lösung, fügt 10 *ccm* Hydrochinon-Schwefelsäure zu und mischt mit einem Glasstab. Schon 0,05% Titan werden durch eine schwache Rotorangefärbung angezeigt, und in allen Fällen, in denen eine deutliche Rotfärbung auftritt, würde das Wolframergebnis zu hoch ausfallen: man ist dann gezwungen, die Wolframbestimmung nach einer anderen Methode auszuführen. Besonders bei Stählen mit hohem Chromgehalt sollte diese Titanprüfung von Zeit zu Zeit vorgenommen werden.

Die gleichzeitige Bestimmung von Wolfram und Titan läßt sich selbst unter Nutzbarmachung der Erkenntnisse, die bei Ausarbeitung der qualitativen Titanprüfung gewonnen wurden, nicht durchführen. So ist z. B. die Gesamtfärbung von Wolfram und Titan kleiner als nach den Einzelfärbungen zu erwarten ist.

Für den Fall, daß nur wenig Probematerial zur Verfügung steht, oder aber etwa um die Verteilung des Wolframs im Stahl zu untersuchen, kann auch folgende mikroanalytische Arbeitsweise angewendet werden.

Mikroanalytische W-Bestimmung.

Eine zwischen 19 und 21 *mg* liegende Stahlmenge wird — am besten auf einer halbmikroanalytischen Waage — genau ausgewogen

und in einem 50 ccm-Meßkolben mit 3 ccm des oben angegebenen Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisches unter Erwärmen in Lösung gebracht. Dann wird zur Oxydation ein Tropfen konzentrierte Salpetersäure zugegeben und auf klein gestellter Flamme bis zur Schwefeltrioxydbildung eingedampft. Man läßt erkalten, fügt 2 ccm Zinnchlorürlösung (50 g $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 25 ccm konz. Salzsäure 500 ccm) zu, schüttelt kräftig um und gibt nach etwa 3 Min. nun etwa bis zur Hälfte des Kolbens 10%ige Hydrochinon-Schwefelsäure. Es wird wieder kräftig umgeschüttelt, wobei die anfängliche Trübung verschwindet und eine stürmische Gasentwicklung stattfindet. Nun füllt man etwa bis zum Hals des Kolbens noch weitere Hydrochinon-Schwefelsäure und läßt erkalten. Nach Auffüllen mit Hydrochinon-Schwefelsäure und Umschütteln mißt man, nachdem die Gasbläschen aufgestiegen sind, wie oben angegeben. Bei Verwendung der Hagephot-Lampe und des Filters Hg 578 kann folgender Eichfaktor angewendet werden:

$$\frac{(k - 0,03) \cdot 292}{mg \text{ Einwage}} = c (\% \text{W}).$$

Zum Schluß soll noch ein praktischer Hinweis mitgeteilt werden. Ein Übelstand, der sich besonders bei Reihenuntersuchungen unangenehm bemerkbar macht, ist der, daß die zu photometrierenden Lösungen beim wiederholten Einfüllen und Ausleeren leicht die Außenwände der Küvetten benetzen, wodurch oftmaliges, sorgfältiges Reinigen erforderlich wird. Ganz besonders störend ist dies, wenn es sich um so konzentrierte Lösungen handelt wie im vorliegenden Fall. Auf einfache Weise kann dadurch Abhilfe geschaffen werden, daß man den Küvettenrand mit einem Überzug eines Stoffes versieht, der von der Lösung nicht oder nur schwer benetzt wird. Am besten hat sich Paraffin bewährt. Zum Auftragen taucht man die vorsichtig angewärmten Küvetten mit dem Rand etwa 1 mm tief in flüssiges Paraffin und läßt mit dem Rand nach unten erkalten.

Zusammenfassung:

Der rote Farbton, der durch Versetzen einer wolframhaltigen Lösung mit Hydrochinon in konzentrierter Schwefelsäure entsteht, läßt sich zur photometrischen Bestimmung des Wolframs im Stahl verwenden, wenn der störende Einfluß von Eisen und Molybdän durch Zusatz eines Reduktionsmittels beseitigt wird. Das Verfahren ist anwendbar für Werkzeug- und Schnelldrehstähle einschließlich solcher mit hohem Chrom- und Molybdäengehalt. Titan gibt unter den vorliegenden Bedingungen den gleichen Farbton wie Wolfram; es ist daher die Methode für titanhaltige Stähle nicht anwendbar. Ein etwaiger Titangehalt wird durch eine einfach auszuführende Reaktion qualitativ festgestellt.

Über ein Verfahren zur Bestimmung der organischen Stoffe in Wässern.

Von

E. Sauer und G. Rak.

Aus der Abteilung für technische Kolloidchemie des Laboratoriums
für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart.

[Eingegangen am 15. Juli 1938.]

Untersuchungen über den Nachweis organischer Kolloidstoffe in Flußwässern und Abwässern ließen erkennen, daß die bisher bekannten Verfahren zur Erfassung des organischen Kohlenstoffs in Wässern äußerst mangelhaft sind.

Diese Verfahren, die die Bestimmung der „organischen Substanz“ in der Gesamtmenge bezwecken, wobei also eine Kennzeichnung der einzelnen organischen Verbindungen nicht erreicht wird und auch nicht erforderlich ist, beruhen wohl durchweg auf einer Oxydation der Kohlenstoffverbindungen.

Dabei wird entweder im einfachsten Fall nur der Verbrauch an Oxydationsmittel gemessen, oder aber nach Durchführung einer „nassen Verbrennung“ das entstandene Kohlendioxyd bestimmt.

I. Bestimmung des Permanganatverbrauchs.

Zu den Verfahren der ersten Art gehört die bekannte Methode der Bestimmung des Permanganatverbrauchs. Die Permanganatzahl oder der Permanganatverbrauch eines Wassers ist gekennzeichnet als die Anzahl Milligramme Permanganat, die verbraucht werden, um die organischen Stoffe in 1 l Wasser unter bestimmten Versuchsbedingungen zu oxydieren. Da das Verfahren schnell und einfach ausführbar ist, wird es vielfach angewendet. Wenn es sich um fortlaufende Kontrolle von Wässern handelt, bei denen sich die Zusammensetzung der Fremdstoffe wenig ändert, wird es auch gute Dienste leisten. Außer prinzipiellen Fehlern — neben Kohlenstoff werden natürlich auch Wasserstoff, Stickstoff und andere Elemente oxydiert — haftet ihm aber der Nachteil an, daß die Oxydation vielfach unvollständig bleibt. Dies zeigen z. B. die Untersuchungen von Rudolf Schmidt¹⁾. Eine Anzahl der von ihm gefundenen Permanganatzahlen für verschiedene organische Stoffe in 0,1%iger Lösung ist in Tabelle I (S. 183) wiedergegeben.

Die hier mitgeteilten Zahlen weisen außerordentlich große Unterschiede auf, die eben auf unvollständige Oxydation bei einzelnen der aufgeführten Stoffe zurückzuführen sind. Der tatsächlich oxydierte Anteil

¹⁾ Mitt. Landesanstalt f. Wasser-, Boden- u. Lufthyg. 4, 146 (1928) und 5, 190 (1929).

des Kohlenstoffs kann nicht berechnet werden, da auch die anderen Elemente am Permanganatverbrauch beteiligt sind.

Tabelle I.

Substanz	Permanganatzahl	Substanz	Permanganatzahl
Rohrzucker . . .	2650	Benzol	3
Traubenzucker .	2355	Phenol	9666
Dextrin	846	Humussäure . .	219
Stärke	461	Gerbsäure . . .	3530
Äthylalkohol . .	65	Naphthalin . . .	26
Glycerin	1013	Harnstoff	6
Ameisensäure . .	126	Asparagin	79
Essigsäure	5	Tyrosin	2155
Buttersäure . . .	6	Glykokoll	9
Oxalsäure	493	Harnsäure	659
Bernsteinsäure . .	4	Leim	199
Weinsäure	1492	Casein	534
Kaliseife	1458	Anilin	7790

Eigene Untersuchungen, von denen einige Ergebnisse nachstehend aufgeführt sind, ließen erkennen, daß die Abhängigkeit der Permanganatzahl von zahlreichen Versuchsbedingungen derart weitgehend ist, daß ein Ausbau dieser Methode von vornherein aussichtslos erschien.

Die in Tabelle II wiedergegebenen Versuche wurden mit der Kubelschen Methode in saurer Lösung ausgeführt.

Tabelle II.

Änderung der	Rohr- zucker (0,1%ige Lösung)	0,05 n- KMnO ₄ - Lösung	Schwefel- säure (1:2)	Gesamt- volumen einschließ- lich Wasser	Koch- dauer	Per- manganat- zahl
	ccm	ccm	ccm	ccm	Min.	
Kochdauer	2	10	5	120	10	3090
	2	10	5	120	20	3400
	2	10	5	120	30	3712
	2	10	5	120	60	3922
Permanganat- menge	3	9	5	120	10	2890
	3	12	5	120	10	3060
	3	15	5	120	10	3320
	3	18	5	120	10	3450
	3	24	5	120	10	3620

Tabelle II (Fortsetzung).

Änderung der	Rohr- zucker (0,1%ige Lösung) ccm	0,05 n- KMnO ₄ - Lösung ccm	Schwefel- säure (1:2) ccm	Gesamt- volumen einschließ- lich Wasser ccm	Koch- dauer Min.	Per- manganat- zahl
Gesamtmenge	3	9	5	120	10	2724
	6	18	5	120	10	2729
	9	27	5	120	10	2732
	15	45	5	120	10	2767
Schwefelsäure- konzentration	2	10	5	120	10	3090
	2	10	10	120	10	3326
	2	10	20	120	10	3720
	2	10	30	120	10	4070
	2	10	50	120	10	5380
Gesamt- konzentration	2	10	5	50	10	3260
	2	10	5	100	10	3044
	2	10	5	150	10	2900
	2	10	5	200	10	2688

II. Oxydation der organischen Stoffe und Bestimmung des Kohlendioxyds.

Zur zuverlässigen Bestimmung der organischen Substanz in Wässern bleibt nur der Weg der „nassen Verbrennung“, d. h. der vollständigen Oxydation des gesamten organischen Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd. Der Gehalt an organischer Substanz wird in diesem Fall eindeutig als Gewichtsmenge Kohlenstoff angegeben.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Oxydation des Kohlenstoffs und der Bestimmung des Kohlendioxyds wurden schon von mehreren Forschern eingehend untersucht. Die bekannte Methode von J. König, die auch in dem Standardwerk der Wasseruntersuchung von W. Ohlmüller und O. Spitta¹⁾ aufgeführt wird, ist höchst zeitraubend infolge der langsamen Absorption des Kohlendioxyds. Sie ergibt zudem nach Untersuchungen von H. Bach²⁾ bei schwer oxydierbaren Stoffen teilweise ganz ungenügende Werte.

Nach J. W. White und F. J. Holben³⁾ ist mit Chromsäure durchweg eine vollständige Oxydation zu erreichen. Die genannten Autoren bestimmten das Kohlendioxyd durch Wägung im Kaliapparat. Allerdings haben sie nur Trockenrückstände, nicht das Abwasser selbst zur Untersuchung herangezogen. Bach bestimmte nach diesem Verfahren den

¹⁾ Untersuchung und Beurteilung des Wassers und des Abwassers, 5. Aufl. (1931); vgl. auch diese Ztschrft. 86, 329 (1931). — ²⁾ Diese Ztschrft. 85, 161 (1931). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 76, 296 (1929).

Kohlenstoffgehalt von Klärschlamm und fand dabei gute Übereinstimmung mit der Elementaranalyse. Das Auffangen des Kohlendioxyds im Kaliapparat, ebenso das Fernhalten der Fremdgase durch besonders präparierte Schwefelsäure in drei Péligrötröhen ist jedoch recht umständlich.

H. Bach¹⁾ beschreibt in einer weiteren Arbeit ein Verfahren, bei dem er Permanganat in alkalischer Lösung zur Oxydation benutzt, das Kohlendioxyd mit carbonatfreier Natronlauge absorbiert und maßanalytisch bestimmt. Doch ist gerade die Verwendung der carbonatfreien Lauge wenig befriedigend.

Immerhin schien es möglich, durch weitere Ausgestaltung dieses Oxydationsverfahrens zu einer verbesserten Methode zu gelangen. Folgende Gesichtspunkte erschienen dabei beachtenswert:

1. Verwendung möglichst kleiner Wassermengen und entsprechend kleiner Gefäße, um die Überführung der Gase zu beschleunigen.

2. Verwendung eines größeren Überschusses von Chromschwefelsäure, damit trotz des Zusatzes des zu untersuchenden Wassers eine möglichst hohe Säurekonzentration vorhanden ist.

3. Einleiten des sauren Gasgemisches in eine alkalische Absorptionsflüssigkeit ohne Vorschalten umständlicher Waschlösungen. Hierzu scheint Bariumhydroxyd am besten geeignet zu sein, da nur Kohlendioxyd eine unlösliche Verbindung ergibt, während die Salze anderer flüchtiger Säuren in der Mehrzahl gelöst bleiben.

4. Das hohe Molekulargewicht des Bariumcarbonats ($1 \text{ mg C} = 16,45 \text{ mg BaCO}_3$) ermöglicht die zuverlässige Erfassung selbst geringer Mengen von Kohlenstoff.

5. Verwendung eines Absorptionsgefäßes, das ein schnelles Durchleiten der Gase gestattet und außerdem den Niederschlag von Bariumcarbonat leicht entfernen läßt.

Sehr zahlreiche Versuche entsprechend diesen Richtlinien führten zu dem Verfahren, wie es nachstehend beschrieben ist. Diese Versuche wurden in zwei Gruppen durchgeführt und erstreckten sich einerseits auf die Bestimmung des Kohlendioxyds, andererseits auf die Oxydation der organischen Substanz.

1. Bestimmung des Kohlendioxyds.

a) Apparatur.

Die Apparatur, wie wir sie nach mehrfacher Umgestaltung schließlich benutzt haben, ist in Abb. 18 (S. 186) wiedergegeben. Sie besteht aus dem Reaktionskolben A von 250 *ccm* Inhalt mit seitlich eingeschliffenem Tropftrichter und anschließendem Kühler und aus dem Absorptionsrohr B,

¹⁾ Diese Ztschrft. 91, 259 (1933).

Vorteil, daß der Bariumcarbonat-Niederschlag leicht herausgespült werden kann und sich schon während des Versuchs am unteren Ende sammelt. Das Durchleiten der Gase kann wesentlich schneller erfolgen als bei einem Kaliapparat; die Absorptionswirkung wird erheblich dadurch gefördert, daß die Gasblasen sich als Schaum am oberen Ende des Absorptionsrohrs sammeln, wobei die Berührungsdauer mit der Lauge verlängert wird. Es ist jedoch notwendig, daß die Gasblasen möglichst klein sind; dies wird durch die enge Düse b im Rohr B erreicht, deren Öffnung eine lichte Weite von etwa $\frac{1}{2}$ mm besitzt. Die birnenförmige Erweiterung am oberen Ende des Rohrs B dient dazu, den entstehenden Schaum am Übersteigen in das Ableitungsrohr zu verhindern. Sollte die Absorption unvollständig sein, so ist dies an der Trübung der Baritlauge im Pélilotrohr C zu erkennen.

c) Die quantitative Bestimmung des Kohlendioxyds.

Es bestand die Möglichkeit, das Bariumcarbonat nach Neutralisieren der überschüssigen Lauge direkt mit Salzsäure zu titrieren oder aber den Niederschlag abzufiltrieren und quantitativ zu bestimmen.

Das erstere Verfahren, wie es ähnlich von Bach¹⁾ durchgeführt worden ist, bedeutet nur scheinbar eine Zeitersparnis, da der große Überschuß von Lauge nur langsam neutralisiert werden darf, wenn eine Auflösung des Bariumcarbonats vermieden werden soll; auch bei sorgfältigem Arbeiten sind jedoch hier Fehler unvermeidlich. Aus diesem Grund wurde der Niederschlag abfiltriert. Am besten eignet sich hierfür der Jenaer Filtertiegel G 4. Der Niederschlag von Bariumcarbonat ist äußerst feinkörnig; er wird aber von dem genannten Tiegel zuverlässig zurückgehalten. Größere Mengen des Niederschlags benötigen dazu einen erheblichen Zeitaufwand:

Menge des Bariumcarbonats.	600	400	100 mg
Dauer der Filtration	50	30	6 Min.

Schon hieraus ist ersichtlich, daß die Menge des Bariumcarbonats möglichst 100 mg nicht überschreiten sollte.

Wenn die Bestimmung durch Wägen des Niederschlags durchgeführt werden soll, so genügt ein $\frac{1}{2}$ stündiges Trocknen des Niederschlags bei 150°, um Gewichtskonstanz zu erreichen.

Schneller kann die maßanalytische Bestimmung erfolgen. Man löst dabei den Niederschlag in einer abgemessenen Menge von 0,1 n-Salzsäure und titriert den Überschuß der Säure zurück. Wie dabei im einzelnen verfahren wird, ist aus der Arbeitsvorschrift für das Untersuchungsverfahren unter 4 (S. 191) zu ersehen.

¹⁾ a. a. O.

d) Fehlerquellen.

Bei der Kohlendioxydbestimmung sind verschiedene Fehlerquellen zu berücksichtigen, die die Gewichtsmenge des Bariumcarbonats teils erhöhen, teils herabsetzen. Solche sind:

1. Der Kohlendioxydgehalt des destillierten Wassers und der Luft.
2. Der Gehalt der Chromsäure an organischen Stoffen.
3. Die Löslichkeit des Bariumcarbonats in destilliertem Wasser.

Die Fehlerquellen nach 1 und 2 bewirkten, daß unter den angewendeten Versuchsbedingungen jeweils ein Mehrgehalt von etwa 10 *mg* Bariumcarbonat gefunden wurde. Die Löslichkeit des Bariumcarbonats dagegen verursacht eine Verminderung des Gewichts des Niederschlags um je 3–4 *mg*.

Durch Auskochen des destillierten Wassers während einer Dauer von mindestens 10 Min. und durch völligen Ausschluß von kohlendioxydhaltiger Luft aus dem Inneren der Apparatur, wobei auch das Absaugen des Niederschlags unter Fernhalten von Kohlendioxyd vorgenommen wurde, ließ sich der Fehler durch Kohlendioxydaufnahme fast restlos ausschalten. Die Löslichkeit des Bariumcarbonats konnte durch Zusatz von Bariumchlorid zum Waschwasser weitgehend herabgesetzt werden.

Bei dieser Arbeitsweise gelingt es, das Kohlendioxyd mit einer Genauigkeit zu bestimmen, die für eine praktisch-technische Methode völlig ausreichend ist.

2. Oxydation der organischen Substanz.

Es erschien wesentlich, die Oxydation des organischen Anteils durchzuführen, ohne die Wasserprobe zur Trockne einzudampfen. Dabei bietet eine Oxydation in saurer Lösung den Vorteil, daß gleichzeitig das Kohlendioxyd in Freiheit gesetzt wird. Am wirksamsten dürfte ein Chromsäuregemisch sein, wie es auch für die Kohlenstoffbestimmung im Stahl nach der älteren Methode benutzt wird. Durch die Anwendung eines großen Überschusses von konz. Schwefelsäure und einer entsprechenden Menge von Chromtrioxyd schien die Möglichkeit gegeben, auch bei der Oxydation der organischen Substanz in Wasserproben eine genügend hohe Säurekonzentration zu erreichen, um eine völlige Verbrennung zu bewirken, eine Annahme, die durch die Tatsachen bestätigt wurde.

Zur Prüfung der Methode wurde zunächst eine leicht oxydierbare Substanz in wäßriger Lösung verwendet, und zwar diente als solche Rohrucker. Je 10 *ccm* einer Rohruckerlösung wurden in den Zersetzungskolben gegeben und mit 1 *ccm* einer fast gesättigten Lösung von Chromsäure in Wasser und 50 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Es ergaben sich z. B. nachstehende Werte:

Tabelle III.

Nr.	Rohrzuckerlösung <i>ccm</i>	a) BaCO ₃ berechnet <i>mg</i>	b) BaCO ₃ gefunden <i>mg</i>	Differenz b—a <i>mg</i>
1	10	82,8	85,0	+ 2,2
2	10	82,8	85,3	+ 2,5
(3	Blindversuch	0	etwa 3	+ 3)

Die Zahlen der Tabelle III lassen erkennen, daß die Oxydation vollständig ist. Die zu hohe Gewichtsmenge von Bariumcarbonat rührt offenbar von einem geringen Kohlenstoffgehalt der Chromsäure her, wie auch der unter Nr. 3 angeführte Blindversuch zeigt. Eine Ausschaltung dieser Fehlerquelle erwies sich als undurchführbar. Es empfiehlt sich daher, für die jeweils benutzten Chemikalien und Versuchsbedingungen durch Blindversuche oder unter Verwendung von Stoffen von bekanntem Kohlenstoffgehalt diesen Fehler festzustellen und eine entsprechende Korrektur anzubringen. Auf Grund zahlreicher Analysen wurde für die vorliegenden Versuchsbedingungen ein mittlerer Fehler von + 2,5 *mg* Bariumcarbonat ermittelt und in Rechnung gestellt.

In der Tabelle IV finden sich die Untersuchungswerte für einige weitere Kohlenstoffverbindungen. Von diesen wurden verdünnte wäßrige Lösungen hergestellt und zur Analyse benutzt. Zugefügt wurden jeweils 1 *ccm* Chromsäurelösung und 50 *ccm* konz. Schwefelsäure.

Tabelle IV.

Nr.	Organische Verbindung	Ange- wendete Menge Lösung <i>ccm</i>	a BaCO ₃ gefunden <i>mg</i>	b BaCO ₃ korrigiert (a—2,5 <i>mg</i>) <i>mg</i>	c BaCO ₃ berechnet <i>mg</i>	Differenz b—c <i>mg</i>	C gefunden berechnet %
1	Rohrzucker	10	85,0	82,5	82,8	— 0,3	99,6
2	„	10	85,3	82,8	82,8	± 0	100,0
3	Harnstoff	10	104,6	102,1	102,8	— 0,7	99,3
4	„	10	105,6	103,1	102,8	+ 0,3	100,3
5	„	20	55,3	52,8	52,4	+ 0,4	100,8
6	Asparagin	10	56,9	54,4	54,3	+ 0,1	100,2
7	„	20	111,7	109,2	108,6	+ 0,6	100,6
8	Bernsteinsäure	20	55,3	52,8	52,2	+ 0,6	101,1
9	Essigsäure	20	93,2	90,7	90,5	+ 0,2	100,2
10	„	20	93,5	91,0	90,5	+ 0,5	100,5

Man erkennt, daß alle Substanzen vollständig oxydiert werden, auch

diejenigen, die bei früheren Untersuchungen sich als schwer angreifbar erwiesen wie Asparagin und Bernsteinsäure.

Über den Einfluß der bei der Oxydation auftretenden sonstigen Gase ist folgendes zu berichten: Bei Gegenwart von Chloriden, Sulfiden und Nitriten ist bei der Einwirkung von Schwefelsäure mit dem Auftreten von Salzsäure, Schwefelwasserstoff bzw. Stickoxyden zu rechnen, die voraussichtlich ebenfalls oxydiert werden. Tabelle V zeigt die Ergebnisse einiger Analysen bei verschiedenen Zusätzen.

Tabelle V.

Nr.	Organische Verbindung	Zusatz <i>mg/l</i>	BaCO ₃ gefunden <i>mg</i>	BaCO ₃ korrigiert <i>mg</i>	BaCO ₃ berechnet <i>mg</i>	C gefunden berechnet %
1	Rohrzucker	400 NaCl	47,8	45,3	45,4	99,8
2	„	400 NaCl	48,1	45,6	45,4	100,4
3	Benzoesäure	1000 Na ₂ S	106,7	104,2	104,3	99,9
4	„	800 NaNO ₂	110,7	108,2	108,9	99,4

Obige Zusätze üben keinen Einfluß auf die Zuverlässigkeit des Analysenergebnisses aus. Chlor entweicht elementar, die weiteren Oxydationsprodukte Schwefelsäure und Salpetersäure stören nicht.

3. Untersuchung von Abwässern.

Untersucht wurden mechanisch geklärte Abwässer, bei denen also die groben Sinkstoffe überwiegend schon ausgeschieden sind. Organische Fremdstoffe sind hier vorhanden in Form feiner Schwebestoffe, kolloid gelöst und molekular gelöst. Vor der Untersuchung wurden die Proben durch Faltenfilter filtriert. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle VI.

Tabelle VI.

Nr.	Art des Abwassers	Ange- wendete Menge <i>ccm</i>	BaCO ₃ gefunden <i>mg</i>	BaCO ₃ korrigiert <i>mg</i>	C <i>mg</i>	C/l <i>mg</i>
1 a	Häusliches Abwasser	50	37,8	35,3	2,15	42,9
1 b	„	50	38,0	35,5	2,16	43,1
2	Fabrikabwasser	70	89,7	87,2	5,31	75,7
3	„	50	49,0	46,5	2,83	56,6
4 a	„	70	128,6	126,1	7,67	109,6
4 b	Dasselbe filtriert	70	127,6	125,1	7,62	108,9
5 a	Häusliches Abwasser	50	63,9	61,4	3,73	74,8
5 b	„	50	63,7	61,2	3,72	74,4
6 a	„	50	38,5	36,0	2,19	43,8
6 b	„	50	39,0	36,5	2,22	44,4

Die mechanisch geklärten häuslichen Abwässer weisen meist einen geringeren Kohlenstoffgehalt auf als die untersuchten Industrieabwässer. Nach Möglichkeit sollte der Kohlenstoffgehalt der Abwässer nicht kleiner sein als etwa 40 mg/l, da sonst der Niederschlag zu gering ausfällt.

Die Einzelwerte bei den Doppelbestimmungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Auch hier ist ersichtlich, daß infolge des hohen Molekulargewichts des Bariumcarbonats noch sehr kleine Mengen von Kohlenstoff erfaßt werden können. Berechnung:

$$9,871 \text{ mg BaCO}_3 = 2,2 \text{ mg CO}_2 = 0,6 \text{ mg C} = 1 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-Salzsäure.}$$

Die freie und die Bicarbonat-Kohlensäure wurden vor der Bestimmung durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aus dem Wasser entfernt.

4. Arbeitsvorschrift für das Untersuchungsverfahren.

Entfernung der freien Kohlensäure und der Carbonate.

In die bereitgestellte vollständige Apparatur nach Abb. 18 (S. 186) werden 50 bzw. 75 ccm der Wasserprobe eingefüllt; sie werden mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es wird 10 Min. lang zum Sieden erhitzt. Hierauf saugt man 1,5 l kohlensäurefreie Luft durch die Apparatur hindurch; zur Regulierung des Gasstroms füllt man das Péligotrohr mit Wasser.

Die Oxydation.

Als Reagenzien sind erforderlich:

1. Eine stark konzentrierte Bariumhydroxydlösung. Man stellt zweckmäßig einen größeren Vorrat durch Auflösen von 120 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 2 l destilliertem Wasser her.

2. Chromsäurelösung. Man verwendet die „Chromsäure zur Kohlenstoffbestimmung“ von Merck und löst 12 g in 10 ccm destilliertem Wasser. Die Herstellung größerer Mengen dieser nahezu gesättigten Lösung ist nicht zu empfehlen, da sie mit der Zeit sehr dickflüssig wird.

3. Reine konzentrierte Schwefelsäure.

Zunächst wird das Absorptionsrohr mit Baritlösung bis etwa 2 cm unterhalb der Erweiterung gefüllt. Die Lösung wird durch ein doppeltes Filter filtriert. Quetschhahn 1 bleibt dabei geschlossen, damit die Lösung nicht in das seitliche Ansatzrohr dringt. Man füllt das Péligotrohr mit etwa 10 ccm klarer Baritlösung, um den Gasdurchgang zu regulieren und um zu prüfen, ob die Absorption des Kohlendioxyds vollständig ist.

Man entfernt nun am Reaktionskolben den Tropftrichter und fügt zu der im Kolben befindlichen Wasserprobe 2 ccm Chromsäurelösung hinzu. Dann setzt man den Tropftrichter wieder ein und läßt durch diesen konzentrierte Schwefelsäure zulaufen (für 50 ccm der Wasserprobe etwa 90 ccm Schwefelsäure, für 75 ccm etwa 120 ccm). Hierbei wird das Wasser

unterschichtet; man muß darauf achten, daß vor der Zugabe der Schwefelsäure das Wasser genügend abgekühlt ist.

Man durchmischt die Lösung, so daß die Trennungsschicht verschwindet, und erhitzt rasch zum Sieden. Dabei muß die Aspiratorwirkung so reguliert werden, daß die Luftblasen zunächst schnell entweichen, da beim Durchmischen der Lösung starke Erhitzung und damit verbunden Überdruck auftritt. Wenn die erste Trübung erscheint, müssen die Blasen das Absorptionsrohr langsamer durchlaufen. Es wird unter mäßigem Ansaugen etwa 10–15 Min. im Sieden erhalten, hierauf die Flamme entfernt und nochmals kohlenstofffreie Luft durchgeleitet. Man halte sich bei der Bestimmung an folgende Zeiten:

1. Austreiben der Kohlensäure:

Erhitzen und 10 Min. im Sieden erhalten . .	etwa 12 Min.
Durchsaugen von 1,5 l Luft	„ 15 „
Erkaltenlassen	„ 5 „

2. Die Oxydation:

Einfüllen der Lösungen	etwa 5 Min.
Erhitzen und 15 Min. im Sieden erhalten . .	„ 20 „
Durchsaugen von 1,5 l Luft	„ 15 „

Nach dem Durchsaugen schließt man hintereinander die Quetschhähne 2 und 1 und filtriert den Niederschlag, wie nachfolgend angegeben.

Filtration des Bariumcarbonats.

Die Filtration wird unter Luftabschluß vorgenommen. Man saugt zunächst einen Glasfiliertiegel G 4 (Schott-Jena) kohlenstofffrei. Zu diesem Zweck wird auf den Tiegel ein Gummistopfen gesetzt, der zwei Bohrungen aufweist. Durch die eine führt ein Glasröhrchen, das mit einem Schlauchstück und Quetschhahn verschlossen ist, die andere trägt ein gebogenes Natronkalkrohr.

Man saugt einige Minuten einen gelinden Luftstrom an und verbindet dann das Absorptionsrohr mit dem Filtertiegel (Abb. 18). Das Absorptionsgefäß wird ebenfalls mit einem Natronkalkrohr abgeschlossen. Quetschhahn 1 bleibt geschlossen.

Unter schwachem Saugen wird nun die Baritlauge mit dem Niederschlag ablaufen gelassen, so daß der Tiegel immer nur zur Hälfte gefüllt wird. Nachdem die Lösung abfiltriert ist, wird der Quetschhahn geschlossen und das Rohr unter Zuhilfenahme eines Gummiwischers mit kohlenstofffreiem Wasser gewaschen. (Das Wasser wird 10 Min. lang gekocht, mit 10 ccm 2-n-Bariumchloridlösung versetzt und unter Ausschluß der Luftkohlenstoff erkalten gelassen.) Das Waschwasser wird abgelassen, wobei der Gummistopfen mit dem Natronkalkrohr wieder aufgesetzt wird. Nun wird die Verbindung zwischen dem Rohr e und dem Ansatzrohr gelöst und das ganze Gefäß mit wenig Alkohol ausgespült.

Die maßanalytische Bestimmung des Kohlendioxyds.

Der Tiegel wird äußerlich gut abgespült und in einen weithalsigen 300 ccm-Erlenmeyerkolben aufrecht eingestellt. Nun wird direkt in den Tiegel etwa die doppelte Menge der zur Auflösung notwendigen 0,1 n-Salzsäure und in den Erlenmeyerkolben so viel destilliertes Wasser gegeben, daß der Boden bedeckt ist. Der Kolben wird mit einem Uhrglas bedeckt und mit kleiner Flamme vorsichtig erwärmt. Bei den zur Bestimmung kommenden 50–200 mg Bariumcarbonat dauert die Auflösung etwa 10–20 Min. Hierauf wird der Tiegel umgelegt und die Lösung mit 0,1 n-Natronlauge zurücktitriert.

Berechnung der Analysen.

Vor Durchführung der eigentlichen Bestimmungen ist die Feststellung des Korrekturwerts erforderlich, da die Bariumcarbonatbestimmung etwas zu hoch ausfällt. Mit Hilfe einer Substanz von bekanntem Kohlenstoffgehalt ermittelt man den Mehrwert an Bariumcarbonat und bringt ihn von den gefundenen Ergebnissen jeweils in Abzug (für obige Versuchsbedingungen 2,5 mg Bariumcarbonat). Für die Berechnung gilt: 1 ccm 0,1 n-Salzsäure = 0,60 mg C.

Anwendung.

Mit dieser Methode gelingt die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs in Wässern mit einem maximalen Fehler von $\pm 1,5\%$. Die Bestimmung kann in 2 Stdn. durchgeführt werden.

Das Verfahren eignet sich vor allem zur Untersuchung von Abwässern; bei Flußwässern ist im allgemeinen der Kohlenstoffgehalt zu gering und es ist ein Eindampfen des Wassers erforderlich.

Auch zur Bestimmung geringer Kohlenstoffmengen in sonstigen Gemischen und in festen Stoffen hat sich das Verfahren als sehr brauchbar erwiesen. In diesem Fall ist es zweckmäßig, einen Reaktionskolben von nur 100 ccm Inhalt zu verwenden.

Die Bestimmung von Phosphid und Phosphat in Calciumcarbid.

Von

Karl Zieke.

[Eingegangen am 25. Juli 1938.]

Die Bestimmung von Phosphor in technischem Calciumcarbid wird nach den Angaben der Literatur¹⁾ ausgeführt.

¹⁾ Berl.-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, Teil 1, S. 423; III, S. 717/718 und S. 723/730 (1932). R. Taussig, Die Industrie des Calciumcarbids, S. 322/325 (1930). J. H. Vogel, Das Acetylen, 2. Aufl., S. 71/72, S. 91/100 (1923).

Praktisch kommen im Handelscarbide nur sehr kleine Phosphormengen vor. Bei Carbidpräparaten aber, die für wissenschaftliche Zwecke aus Calciumphosphat gewonnen wurden, entstanden Gemische, die erhebliche Anteile Calciumphosphid neben nichtumgesetztem Calciumphosphat enthielten. Es war deshalb notwendig, den gewöhnlichen Analysengang den geänderten Verhältnissen anzupassen.

Die Untersuchung solcher Mischungen geschah in Anlehnung an die Methode von G. Lunge und E. Cedercreutz¹⁾. Um Überhitzungen bei der Gasentwicklung zu verhindern, wurde nach dem Einwurfverfahren gearbeitet. Selbstentzündungen des Phosphorwasserstoff-Acetylen-Gasgemisches konnten durch Benutzung von sauerstofffreiem Stickstoff vermieden werden.

Die Bestimmung wurde folgendermaßen ausgeführt:

Etwa 2 g gepulverte Substanz (bei einem Phosphorgehalt von 1–2%, sonst dementsprechend mehr oder weniger) werden in ein gewogenes, 4–5 cm langes, 0,5–1 cm weites, mit Einschliffstopfen versehenes Glasröhrchen eingefüllt, zurückgewogen und mit absolut trockenem Natriumsulfat überschichtet.

Inzwischen leitet man durch den etwa 150–200 ccm fassenden Weithalskolben der Zersetzungsapparatur trockenen, sauerstofffreien Stickstoff, bis alle Luft verdrängt ist. Der Kolben ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen; dieser trägt einen 50 ccm-Tropftrichter, dessen zu einer Spitze ausgezogenes Rohr bis auf den Boden des Kolbens reicht, ferner ein kurzes Gasableitungsrohr und ein ebenso unter dem Stopfen abgeschnittenes Einwurfrohr von gleicher Weite wie das Wägeröhrchen. Der Tropftrichter dient als Gaseinleitungsrohr, das Gasableitungsrohr ist geschlossen, so daß der Stickstoff durch das Einwurfrohr abzieht. Durch einen etwa 5 cm langen Gummischlauch verbindet man das äußere Ende des Einwurfrohres mit dem gefüllten, offenen Wägeröhrchen und klemmt den Gummischlauch mit einem Schraubenquetschhahn ab. Der Stickstoff entweicht nun durch das freie Ende eines der Apparatur vorgeschalteten T-Stückes. Darauf entfernt man die Stickstoffzuleitung am oberen Ende des Tropftrichters, schließt dessen Hahn, gießt 50 ccm destilliertes Wasser hinein und drückt es bei geöffnetem Gasableitungsrohr in den Zersetzungskolben, worauf noch 10–15 Min. lang Stickstoff durch den Kolben geleitet wird, um allen Sauerstoff aus der Flüssigkeit und aus dem Gasraum des Kolbens zu entfernen. Inzwischen beschickt man ein Zehnkugel-Rohr mit etwas Brom und 80 ccm destilliertem Wasser und schaltet ein zweites mit 80 ccm Brom-Natronlauge (5% Natriumhydroxyd, 2% Brom, also 1% als

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 41, 367 (1902). — Siehe auch Berl-Lunge, a. a. O. III, S. 724.

Natriumhypobromit) dahinter. Das erste Rohr schließt man dann an das Gasableitungsrohr des Zersetzungskolbens und leitet einige Sekunden Stickstoff durch die ganze Apparatur (damit nicht viel Brom in das zweite Rohr verdampft). Dann schließt man den Glashahn am Tropftrichter, öffnet den Quetschhahn des Einwurfrohres und läßt nach und nach das Carbid in das Wasser fallen, wobei man eine allzu stürmische Gasentwicklung vermeidet. Das Entweichen eines weißen, unangenehm riechenden Nebels aus dem zweiten Zehnkugelrohr ist ohne Bedeutung, da es sich nur um bromierte Acetylenabkömmlinge handelt. Nach beendigter Zersetzung drückt man 50 ccm 20%ige Schwefelsäure durch den Tropftrichter in den Kolben, schließt wieder und erhitzt den Kolbeninhalt zum Kochen. Darauf entfernt man die Flamme, quetscht rasch zwischen Gasableitungsrohr und Zehnkugelrohr ab, gleicht das durch das Abkühlen entstehende Vakuum durch Durchleiten von Stickstoff aus und setzt dieses noch bis zum Kaltwerden der Lösung fort. Der vereinigte Inhalt beider Zehnkugelrohre (= A), die das Phosphid enthalten, wird in eine Porzellanschale gespült, die Lösung im Zersetzungskolben (= B), die das Phosphat enthält, in einen Kjeldahlkolben gegeben.

Behandlung von A:

Man dampft auf dem Wasserbad das freie Brom ab, gibt vorsichtig konz. Salpetersäure zu, bis alles gebundene Brom entfernt ist, und konzentriert bis fast zur Trockene, um allen Phosphor in die höchste Oxydationsstufe überzuführen. Von den am Boden der Schale liegenden Bromacetylenen wird abfiltriert, das Filter ausgewaschen und das Filtrat neutral oder schwach salpetersauer gemacht, wonach das Volumen 50 ccm betragen soll. Darauf fällt man die Phosphorsäure zweimal als Ammoniumphosphormolybdat $[(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3 \cdot 2 \text{ HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ nach R. Woyl¹⁾, bringt den Niederschlag in einen Glasfiltertiegel und wägt ihn als $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3$ nach V. Eggertz²⁾ und R. Finkener³⁾. Nach 2 Stdn. Trocknen bei 160° pflegt das Gewicht konstant zu sein. Bei 1–2% P genügen 150 ccm Ammoniummolybdatlösung und dementsprechende Ammoniumnitrat- und Salpetersäuremengen. Die Filtrate der ersten und zweiten Fällung läßt man zweckmäßigerweise unter Zusatz von etwas Ammoniummolybdatlösung stehen, um festzustellen, ob die Fällung vollständig ist.

$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Auswage als } (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ MoO}_3 \times 1,64}{\text{Einwage als } g \text{ Carbid}} = \% \text{ P.}$$

Behandlung von B:

Der Inhalt des Kjeldahlkolbens wird durch Wegkochen des Wassers eingeengt, dann noch 1 Stde. ohne weitere Zugabe von Reagenzien gekocht,

¹⁾ Vgl. diese Ztschrift. 90, 165 (1932). — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 79, 496 (1860). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrift. 21, 566 (1882).

nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und vom Calciumsulfat abfiltriert; dieses wird säurefrei gewaschen.

Das Filtrat wird mit Ammoniak neutralisiert, auf 50 *ccm* eingengt und wie oben nach Woy und Eggertz-Finkener die Phosphorsäure bestimmt.

Berechnung: wie oben.

Die oben beschriebene Zersetzungsapparatur ließ sich ebenso zur Bestimmung anderer flüchtiger Bestandteile, wie Acetylen in Carbiden oder Acetyliden, Kohlensäure in Carbonaten, Schwefelwasserstoff in Sulfiden, Polysulfiden und dgl. sinngemäß geändert anwenden.

Im Anschluß daran wurde eine Bestimmungsweise lediglich für den als Phosphid vorliegenden Phosphor ausgearbeitet, die auf einem fluorescenzcolorimetrischen Verfahren beruht. Sie ermöglicht es, aus Reihenproben mit wenig Arbeitsaufwand Annäherungswerte zu erhalten, und wird folgendermaßen ausgeführt:

5 g gemahlenes Carbid werden in einer Porzellanschale über Nacht an der Luft entgast. Dann wird das trockene Pulver mit Standardmustern, deren Phosphidgehalt auf die oben beschriebene Art gravimetrisch ermittelt worden ist, unter der Quecksilberdampfampe (Analysen-Quarzlampe Hanau) auf seine Fluorescenz untersucht. Als Vergleichsfarben wurden gefunden:

Gehalt des Carbides an:		Fluorescenzfarbe
Phosphid Ca_3P_2	Phosphor P	
%	%	
0	0	blaugrau
1,56	0,53	schwach rötlichviolett
2,53	0,86	rötlichviolett
3,08	1,05	rotviolett
4,64	1,58	graustichig ziegelrot
5,58	1,90	hellziegelrot
6,20	2,11	leuchtend scharlachrot

Die dabei mögliche Genauigkeit beträgt etwa 0,3% P, doch kommen auch Proben vor, die aus dieser Reihe herausfallen. So konnte beobachtet werden, daß phosphorfrees Carbid anstatt blaugrau auch dunkelbraun fluorescierte, wodurch sich die Grundtöne verschoben. Insbesondere störte ein höherer Gehalt an freiem Kohlenstoff, der in Form von Koks oder Graphit in ultraviolettem Licht vollkommen schwarz erscheint.

Die Entgasung kann dadurch auf 30 Min. abgekürzt werden, daß wasserdampfgesättigter Stickstoff von 50–70° C durch das in einem Glasfiltriertiegel befindliche Carbid gesaugt wird.

Die Ursache der Fluorescenz wurde nicht weiter untersucht. Es braucht sich bei dieser Erscheinung nicht um einen Bestandteil des Calciumphosphides zu handeln, sondern es ist ebensogut möglich, daß andere Anteile aus dem Rohphosphat, etwa unreiner Flußspat oder Kalkstein, rot fluorescieren, wie dies aus der Literatur¹⁾ bekannt ist.

Daher muß zur Anwendung dieser Fluorescenzmethode für verschiedene Rohstoffe jeweils eine besondere Reihe von Standardmustern aufgestellt werden.

Rubrophen als Redoxindikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite.

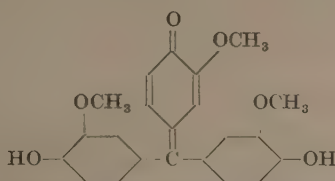
Von

L. Szebellédy und W. Madis.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 12. Juli 1938.]

Das Rubrophen ist ein rotgefärbtes Triphenylmethan-Derivat, das auf Grund seiner chemischen Zusammensetzung Trimethoxy-dioxy-oxotritan genannt wird²⁾. Die Bruttoformel ist $C_{22}H_{20}O_6$, die Strukturformel die folgende:



Die Eigenschaft des Rubrophens in seiner ursprünglich roten Lösung, von freiem Brom entfärbt bzw. gelb gefärbt zu werden und nach Zugabe eines Reduktionsmittels die rote Farbe wiederzugewinnen, ließ vermuten, daß das Rubrophen auch in Gegenwart freier Halogene als Redoxindikator anwendbar sein würde.

Die angestellten Versuche haben gezeigt, daß eine salzsaure, Kaliumbromid enthaltende Arsenitlösung nach Hinzufügen einer geringen Menge Rubrophenlösung Rotfärbung annimmt und daß nach Hinzugabe einer genügenden Menge Kaliumbromatlösung die Flüssigkeit sich entfärbt. Das Rubrophen spielt also die Rolle eines Redoxindikators.

¹⁾ P. W. Danckwortt, Luminescenzanalyse im filtrierte, ultravioletten Licht, 3. Aufl., S. 19 und 29 (1934). — ²⁾ Laut Angabe der Fabrik „Chinoïn“ Ujpest, die das Präparat darstellt.

Nun war es notwendig, zu ermitteln, welche Menge der Rubrophenlösung bei der Bestimmung von Arsenit-Ionen mit Kaliumbromat zweckmäßig hinzugefügt werden soll, welche Konzentration der freien Säure zu verwenden ist, welche Menge Kaliumbromid hinzuzufügen und welche Temperatur während der Titration einzuhalten ist.

Die Untersuchung dieser Fragen ergab, daß man eine größere Menge vom Rubrophen nicht anwenden kann, da nach dem Erreichen des Äquivalentpunktes der Titration das Rubrophen selbst noch Brom verbraucht, so daß die titrimetrisch erhaltenen Werte höher ausfallen als die errechneten. Bei der Anwendung von sehr geringen Mengen Rubrophen wird zwar der Äquivalentpunkt richtig angezeigt, der Indikator selbst wird jedoch zum größten Teil zerstört und nur ein geringer Teil bleibt reversibel. Nach unseren Erfahrungen ist es zweckmäßig, 30–50 γ Rubrophen als Indikator anzuwenden. Es hat sich weiter gezeigt, daß die Reversibilität des Rubrophens mit zunehmender Säurekonzentration ansteigt. Die obere Grenze der Säurekonzentration wird jedoch dadurch bestimmt, daß der Umschlagspunkt des Rubrophens und der Äquivalentpunkt nicht zusammenfallen, sondern daß sie sich voneinander wesentlich entfernen. Die zulässige Säurekonzentration ist deshalb in bezug auf Salzsäure höchstens 3 n. Bei einer n-Säurekonzentration ist die Oxydation des Rubrophens nicht mehr reversibel.

Die Reversibilität des Rubrophens wird durch die Gegenwart von Kaliumbromid wesentlich gesteigert. Zweckmäßig ist es, in je 50 *ccm* der Bestimmungslösung 3 g Kaliumbromid zu lösen; eine größere Menge zuzugeben, ist unnötig, da die Resultate dadurch nicht wesentlich verbessert werden.

Die zu untersuchende Lösung darf weder vor noch während der Titration erwärmt werden, da das freiwerdende Brom das Rubrophen zerstört. Die Lösung muß also im Fall einer Erwärmung durch die Säurezugabe vor der Titration abgekühlt werden.

Die oxydimetrische Bestimmung der arsenigen Säure mit Kaliumbromat und Rubrophen als Redoxindikator wird demnach zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt: Die Lösung, die ArsenIII enthält, wird mit 15 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und auf 50 *ccm* aufgefüllt. Es werden 3 g pulverisiertes Kaliumbromid hinzugegeben und nach Abkühlung der Flüssigkeit 0,5 *ccm* 0,01%ige Rubrophenlösung zugefügt. Die intensiv rotgefärbte Lösung wird nun allmählich so lange mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung versetzt, bis etwa 0,3–0,5 *ccm* vor dem Äquivalentpunkt die Lösung zu erblasen beginnt. Von nun ab wird jedesmal nach Zugabe eines Tropfens der Maßlösung 20–30 Sek. gewartet, bis die Lösung sich durch den letzten Tropfen eben entfärbt.

Die Angaben dieser Vorschrift sollen möglichst genau eingehalten werden. Abänderungen der Versuchsbedingungen können Störungen ver-

ursachen. Will man sich von der Reversibilität des Rubrophens überzeugen, so setzt man der titrierten Flüssigkeit etwa 1 *ccm* annähernd 0,1 n-Arsenitlösung zu. Dieser Überschuß an Arsenitlösung ist nötig, um die rote Färbung wieder hervorzurufen. Nach 1 Min. wird die Lösung sichtbar hellrosa und nach weiteren 3 Min. deutlich rosafarben. Wird der so erhaltenen Lösung wiederum 0,1 n-KBrO₃-Lösung zugesetzt, so wird von dieser genau so viel angewendet werden müssen, als vorher Arsenitlösung zugefügt worden ist. Die titrierte Flüssigkeit erhält jedoch nach dem Zusatz der Arsenitlösung die ursprüngliche Farbtintensität nicht wieder, da vom Indikator etwa nur $\frac{1}{3}$ erhalten bleibt. Das Rubrophen nimmt demzufolge als Redoxindikator eine Mittelstellung zwischen den irreversiblen (z. B. Methylorange) und den reversiblen Indikatoren (z. B. Apomorphin) ein.

Die in der Tabelle I angeführten Versuche wurden nach dem obigen Verfahren durchgeführt.

Tabelle I.

Eingemessen: 20 *ccm* etwa 0,1 n-As₂O₃-Lösung.

Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung

0,30 <i>ccm</i> Indikator- lösung <i>ccm</i> KBrO ₃ -Lösung	0,50 <i>ccm</i> Indikator- lösung <i>ccm</i> KBrO ₃ -Lösung	1,0 <i>ccm</i> Indikator- lösung <i>ccm</i> KBrO ₃ -Lösung
20,08	20,10	20,13
20,10	20,10	20,14
20,09	20,11	20,13
	20,12	
	20,09	
	20,09	
Mittel 20,09	Mittel 20,10	Mittel 20,13

Um zu kontrollieren, ob der Indikator den wirklichen Endpunkt der Titration anzeigt, wurden 20 *ccm* der zu bestimmenden Arsenitlösung auf potentiometrischem Wege titriert. Die Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle II (S. 200).

Die Untersuchungen lassen erkennen, daß zwischen den Ergebnissen der potentiometrischen Messungen und denen der Titrationen mit Rubrophen als Indikator wesentliche Unterschiede nicht bestehen.

Da das Rubrophen in Wasser schwer löslich ist, wird die Indikatorlösung zweckmäßig in folgender Weise hergestellt: Man löst 0,01 *g* Rubrophen in 5 *ccm* 2 n-Natronlauge. Nach dem Lösen wird der alkalischen Lösung n-Salzsäure zugefügt, bis die ursprünglich violette Farbe der Lösung in Rot umschlägt. Die so vorbereitete Lösung wird in einen 100 *ccm*-Meßkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt.

Tabelle II.

Eingemessen: 20 ccm etwa 0,1 n-As₂O₃-Lösung.

Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung

Potentiometrische Bestimmung ccm BrO ₃ -Lösung	30 γ Rubrophen ccm KBrO ₃ -Lösung	50 γ Rubrophen ccm KBrO ₃ -Lösung
20,03	20,08	20,10
20,04	20,10	20,10
20,06	20,09	20,11
		20,12
		20,09
		20,09
Mittel 20,04	Mittel 20,09	Mittel 20,10

Jodometrische Zinnbestimmung in Gegenwart von Antimon.

Von

Dr. M. Hegedüs.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut
der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.

(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 27. Juli 1938.]

Die Gegenwart von Antimon verursacht bei jodometrischen Zinnbestimmungen große Schwierigkeiten. Um die Reaktion zwischen Antimon und Jod auszuschalten, wird bei den in der Praxis am meisten angewendeten Arbeitsweisen das Antimon während der Reduktion gefällt, so daß es sich an der Oxydation nicht mehr beteiligt. Manche Verfahren beschränken sich auf das einfache Ausfällen, andere trennen das gefällte Antimon von der Zinnlösung durch Filtration. Jedoch besteht die Gefahr, daß Antimon in Lösung geht und Zinn durch Einschluß verloren wird, in gewissem Maße bei jeder Arbeitsart. Entsprechend den verschiedenen Verfahren und Verhältnissen ändert sich die Summe dieser beiden Fehler, wodurch bei den jodometrischen Zinnbestimmungen in Gegenwart von Antimon eine deutliche Ungewißheit entsteht.

Der Zweck meiner Arbeit war, die geschilderten, die Fehlergröße beeinflussenden Verhältnisse einer gründlichen Untersuchung zu unterwerfen, um die optimalen Bedingungen des Verfahrens feststellen zu können. Dabei gelang es, die von mir früher veröffentlichte jodometrische Zinnbestimmung¹⁾, bei der der Zinngehalt mit einer frisch bereiteten

¹⁾ Diese Ztschrft. 110, 338 (1937).

konz. Jodlösung festgestellt wird, so abzuändern, daß sich eine in Gegenwart von Antimon sich bewährende Arbeitsweise ergab.

Die vorliegende Abhandlung beschränkt sich auf die Wiedergabe der wichtigsten Endergebnisse vieler Versuche, die im Gebiet der optimalen Verhältnisse vorgenommen worden sind; diese werden nun im folgenden beschrieben:

Es ist sorgfältig zu beachten, daß das während des Reduktionsvorganges ausgeschiedene Zinn vom Antimon nicht eingeschlossen und zurückgehalten wird, ferner, daß alles Zinn vor Beginn der Titration in Lösung gebracht ist. Denn im ersten Fall ergibt sich ein zu niedriger, im zweiten gegebenenfalls ein zu hoher Wert. Um dieses zu verhindern, muß das während der Reduktion ausgeschiedene Metall möglichst fein verteilt sein. Die Umstände, unter denen die Reduktion vorgenommen wird, sind in dieser Hinsicht von besonderer Bedeutung; Metallkonzentration, Säurekonzentration, Reduktionsmittel, dessen Verteilung und Anwendungsart sowie die Zeitdauer des Erhitzens bzw. Kochens usw. eine wichtige Rolle spielen und daher genau eingehalten werden müssen.

Unbedingt nötig ist es, daß die in starker Salzsäurelösung vorhandene fein verteilte Antimonsuspension gründlich gekocht wird, um alles Zinn bestimmt in Lösung zu erhalten. Jedoch geht trotz größter Behutsamkeit unter solchen Umständen etwas Antimon in Lösung. Um dies zu verhindern, ist es erwünscht, ein Metall der Suspension zuzufügen, dessen Löslichkeit in Salzsäure zwischen der des Zinns und der des Antimons steht und dessen in Lösung gegangene Anteile die jodometrische Zinnbestimmung weiterhin nicht stören. Hierfür erwies sich Blei als zweckmäßig.

Ferner wurde festgestellt, daß trotz der Gegenwart von Blei das fein verteilte, in stark saurer Lösung vorhandene metallische Antimon besonders beim Umrühren mit jedem, wenn auch vorübergehenden Jodüberschuß etwas reagiert. Das an Stärke gebundene Jod erwies sich jedoch der Antimonsuspension gegenüber praktisch als inaktiv. Wurden vor Beginn der Titration dem Reaktionsgemisch einige Kubikzentimeter einer besonders bereiteten Stärkesuspension zugefügt und wurde die Zugabe der Jodlösung tropfenweise und unter beständigem Umrühren vorgenommen, so trat das Oxydationsmittel ausschließlich mit dem Zinn in Reaktion, so daß weder ein Mehrverbrauch noch eine Unsicherheit der Endreaktion wahrzunehmen war.

Es gelang, die geschilderten Erkenntnisse in die erwähnte jodometrische Arbeitsart einzuführen, ohne daß deren Grundprinzip dadurch Schaden gelitten oder die technische Ausführung sich wesentlich verändert hätte. Die Zinnbestimmung mittels einer frisch bereiteten, konz. Jodlösung erwies sich in Gegenwart von Antimon als ganz besonders wertvoll. Wird nämlich eine Zinnbestimmung mittels 0,1 n-Jodlösung

direkt vorgenommen, so muß, um den Hypojoditfehler¹⁾ zu umgehen, der Säuregehalt des Reaktionsgemisches recht hoch sein; jedoch ist eine solche Acidität trotz aller Vorsicht dem fein verteilten Antimon schädlich: Es entsteht ein Mehrverbrauch der Maßlösung sowie auch eine unscharfe Endreaktion.

In den Versuchen wurden aus Zinn (pro analysi, Merck) drei salzsäurehaltige Stammlösungen hergestellt, die in je 500 *ccm* neben 100 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) der Reihe nach: I. 1,3991, II. 2,8347 und III. 4,6665 *g* gelöst enthielten. Es gelangten Anteile von 10,15 *ccm* zur Einzelbestimmung; somit kamen bei Lösung I 28,4 *mg*, bei Lösung II 57,4 *mg* und bei Lösung III 94,7 *mg* je Versuch zur Anwendung. Die aus I, II, und III entnommenen Proben wurden der Reihe nach mit 0,07, 0,14 und 0,21 *g* Antimontrioxyd (pro analysi, Merck) versetzt; ferner wurde jeder Versuch in 6 Parallelen wiederholt. Die antimonhaltige Zinnlösung wurde in jedem Fall auf 100 *ccm* verdünnt in der Weise, daß die Salzsäurekonzentration endgültig 2 HCl:H₂O betrug.

Die Bestimmungen wurden in einem etwa 300 *ccm* fassenden Zinnbestimmungsgefäß²⁾ vorgenommen. Der in dem Gefäß vorhandenen salzsauren Lösung wurden vorerst 2 *g* grobkristallisiertes Kaliumhydrocarbonat und 2 *g* wasserfreies Natriumsulfat zugegeben. Nachdem der in der Flüssigkeit gelöste Sauerstoff durch das Kaliumhydrocarbonat und der im Luftraum vorhandene atmosphärische Sauerstoff durch Durchleiten von Kohlensäure vollständig verdrängt war, wurden 3 *g* Zink (pulvis grossus) und 2 *g* Blei (pro analysi, Ag-frei), miteinander vermisch³⁾, in kleinen Anteilen und unter beständigem Umrühren zu dem Reaktionsgemisch zugegeben. Es ist ganz besonders wichtig, daß nach jedem Zusatz so lange gewartet wird, bis die Heftigkeit der Reaktion etwas geringer wird; nur so ist ein feinverteiltes metallisches Antimon zu erwarten, das beim Kochen das inkludierte Zinn leicht abgeben kann. Die an der Seitenröhre haftenden Metallkörnchen wurden mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) ins Kolbeninnere gespült, der Glasriegel wurde vor die Mündung der Seitenröhre gedreht; etwa 5 *g* Marmor in Stücken wurden in diese Seitenröhre gebracht. Nunmehr wurde der bis zur Hälfte mit 2 n-Salzsäure gefüllte Gockelsche Aufsatz aufgesetzt. Nachdem noch 1 Min. lang Kohlendioxyd durchgeleitet worden war, wurde der Be-

¹⁾ Die Hypojoditbildung, die in einer 0,1 n-Jodlösung vor sich geht, soll in einer salzsauren Lösung zurückgehen. Jedoch ist dies nicht der Fall in Gegenwart von Zinn; durch dessen negativ-katalytische Einwirkung wird diese Rückbildung verhindert; sie ist nur bei ganz hoher Säurekonzentration (4 HCl:H₂O) quantitativ. — ²⁾ Diese Ztschrft. 110, 341 (1937). Abb. 30.

— ³⁾ Es ist ratsam, einen Blindversuch auszuführen, um den Jodverbrauch von 2 *g* Blei und 3 *g* Zink festzustellen. Bei Anwendung von Blei (pro analysi) ergab sich eine Korrektur von 0,05 *ccm* 0,1 n-Lösung; wurde jedoch ein nicht pro analysi-Präparat verwendet, so war der Jodverbrauch wesentlich höher.

stimmungskolben auf eine schon vorher erwärmte Asbestplatte gesetzt. Unter Benutzung einer kleinen Bunsenflamme wurde der Kolbeninhalt 15 Min. in gelindem Sieden erhalten. Hierbei mußte beachtet werden, daß das Blei nicht vollständig in Lösung geht, da sonst seine Wirkung, Antimon vor der Auflösung zu bewahren, aufhört. Wurden 2 g eines Bleipräparates in Hirsekorngröße zugegeben, so löste sich unter den angegebenen Umständen nie mehr als die Hälfte davon. Nach 15 Min. langem Kochen wurde die Flamme ausgedreht und nach weiteren 5 Min. der Kolben von der Platte genommen. Das System selbst sorgt während des Abkühlungsvorganges dafür, daß Sauerstoff nicht ins Kolbeninnere eindringt, da die eingesaugte verdünnte Salzsäure, die durch das Kochen konzentrierter wird, mit den Marmorstücken Kohlensäure entwickelt, die beim Abnehmen des Reaktionsgefäßes von der Kochplatte durch Drehen des Glasriegels in das Reaktionsgemisch gelangt sind. Während der so entstehenden kräftigen Kohlensäureentwicklung muß der Kolbeninhalt unter fließendem Wasser abgekühlt werden. Hierbei scheidet sich das weiße, pulverförmige Bleisulfat aus, das die dunkle Farbe der Antimonsuspension günstig verändert: denn dadurch hat das zur jodometrischen Bestimmung gelangende Reaktionsgemisch eine graue Farbe, in welcher der Umschlag in Blau scharf erkannt werden kann, so lange der Antimongehalt je Versuch 0,2 g nicht überschreitet. Eine Verdünnung des Reaktionsgemisches vor Beginn des Oxydationsverfahrens erwies sich als wünschenswert¹⁾. So wurden in einem Kochkolben 100 *ccm* destilliertes Wasser, 5 *ccm* konz. Salzsäure, 2 g grobkristallinisches Kaliumhydrocarbonat und 5 *ccm* einer speziell bereiteten Stärkesuspension²⁾ gebracht. Nach der vollständigen Auflösung des Kaliumhydrocarbonats wurde die so bereitete Flüssigkeit nach Entfernen des Göckelschen Aufsatzes durch die Seitenröhre in die Reaktionsflüssigkeit geschüttet und damit innig gemischt. Sollte sich der Kolbeninhalt hierbei etwas erwärmen, so muß er erneut abgekühlt werden.

Die konzentrierte Jodlösung wurde aus Kaliumbromat, Kaliumjodid und Salzsäure nach der in der früheren Abhandlung beschriebenen Weise bereit. In Gegenwart von Antimon mußte die Art der Zugabe des Oxydationsmittels der ursprünglichen Methode gegenüber etwas abge-

¹⁾ Durch eine Verdünnung mit destilliertem Wasser wurde nicht nur die Säurekonzentration in günstiger Weise herabgesetzt, es war auch erwünscht, daß die von dem ausgeschiedenen Antimon und Bleisulfat dicht gewordene Suspension verdünnt wurde, da sonst die konz. Stärkelösung scheinbar etwas adsorbiert wird und mit Jod und Natriumthiosulfat nicht ganz glatt reagiert. — ²⁾ Die Stärkesuspension enthielt in 400 g destilliertem Wasser neben 0,5 g kristallisierter Salicylsäure 4 g nach Hausmethode aus Kartoffeln hergestellte Stärke. [J. Szabó, Gyógyszerészeti Értesítő 45, 179 (1937), Budapest.] Die so entstandene dichte Suspension mußte vor jedem Gebrauch aufgeschüttelt werden.

ändert werden¹⁾. Dazu wurde eine etwa 20 cm lange, mit einer 5 cm Inhalt fassenden kugelförmigen Ausbauchung versehene Pipette benutzt, deren Spitze so fein ausgezogen war, daß die Flüssigkeit aus ihr nur langsam und tropfenweise ausfloß (vgl. Abb. 19). Nach Vollsaugen der Pipette mit konzentrierter Jodlösung wurde die Spitze mit 1–2 Tropfen destilliertem Wasser abgespült; das Gaseinleitungsrohr wurde vom Gummistopfen entfernt und die Pipette behutsam an seiner Stelle eingesetzt. Unter beständigem Umrühren fielen die Tropfen der Jodlösung in das Reaktionsgemisch. Die Nähe der Endreaktion war gut zu beobachten, da die einfallenden Tropfen erst gelbbraun, dann grünlich und schließlich blau erschienen. Bei den letzten 2–3 Tropfen färbt sich die Suspension allmählich blau; war dieser Punkt erreicht, so mußte das obere Ende der Pipette schnell zugehalten werden. Nun wurde der große Stopfen ent-



Abb.
19.

fernt, die Pipettenspitze mit wenig destilliertem Wasser ins Reaktionsgemisch abgespült und der Überschuß an konz. Jodlösung in den Erlenmeyerkolben²⁾ zurückgegeben. Die Jodlösung wurde hierauf mit destilliertem Wasser auf etwa das Dreifache verdünnt, abermals in die Pipette aufgesaugt und die Titration aufs genaueste beendet. Die Endreaktion ist scharf und beständig; bei Anwesenheit größerer Mengen Antimon, wobei das zur Bestimmung gelangende Reaktionsgemisch dunkler grau erscheint, ist auf eine günstige Beleuchtung zu achten (möglichst Tageslicht). Nachdem die überschüssige Jodmenge abermals in den Erlenmeyerkolben zurückgegeben und die Pipette gründlich ausgespült worden war, wurde die noch vorhandene Jodmenge mittels 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Wenn bei der Titration mittels der konz. Jodlösung ein Überlaufen³⁾ eingetreten ist, so muß die an Stärke gebundene überschüssige Jodmenge mit 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung zurückgemessen werden; es muß hierbei beachtet werden, daß nach Zusatz eines jeden Tropfens einige Sekunden lang gewartet wird, da die Jodstärke an der Oberfläche der Antimonsuspension scheinbar gebunden wird und zu ihrer Zersetzung somit etwas mehr Zeit nötig ist.

¹⁾ Da nur das an Stärke gebundene Jod der Antimonsuspension gegenüber praktisch als inaktiv zu betrachten ist, hätte bei einem beträchtlichen Jodüberschuß eine derartig große Menge an Stärkesuspension verwendet werden müssen, daß das Zurückmessen sich in deren Gegenwart technisch als unausführbar erwies. Die Anwendung einer verdünnten Stärkelösung war ohne Einfluß. — ²⁾ Statt des in der Originalabhandlung angegebenen 25 cm fassenden Erlenmeyerkolbens war es zweckmäßig, ein größeres Gefäß anzuwenden, da das Zurückmessen des überschüssigen Jods nun in diesem geschah. — ³⁾ War das Überlaufen so stark, daß die Suspension nicht mehr blau, sondern grünlich erscheint, so ist die Bestimmung zu verwerfen.

Auch ist es ratsam, das Zurückmessen ohne Zeitverlust vorzunehmen, da beim Stehen etwas Jod von Antimon verbraucht werden kann. Die zuerst angegebene Arbeitsart, die konz. Jodlösung nicht in Überschuß zu benutzen, ist daher weitaus zuverlässiger.

Die Ergebnisse der Zinnbestimmungen in Gegenwart von Antimon nach der oben angegebenen Art sind aus den Tabellen I, II und III ersichtlich.

Tabelle I.

Einwage: 28,4 mg Sn (10,15 ccm Lösung I). Theoretischer Verbrauch an 0,1 n-Jodlösung: 4,71 ccm.

Verbrauchte Jodlösung ccm	Gefunden Sn mg	Δ mg
---------------------------------	-------------------	----------------

A.

+ 0,07 g Antimontrioxyd.

4,75	28,6	+ 0,2
4,73	28,5	+ 0,1
4,79	28,9	+ 0,5
4,71	28,4	± 0
4,68	28,2	- 0,2
4,82	29,0	+ 0,6
Mittelwert 4,75	28,6	+ 0,2

B.

+ 0,14 g Antimontrioxyd.

4,87	29,3	+ 0,9
5,01	30,1	+ 1,7
4,88	29,4	+ 1,0
4,92	29,6	+ 1,2
4,90	29,5	+ 1,1
4,78	28,8	+ 0,4
Mittelwert 4,89	29,5	+ 1,1

C.

+ 0,21 g Antimontrioxyd.

5,01	30,1	+ 1,7
4,95	29,8	+ 1,4
5,11	31,1	+ 2,7
4,95	29,8	+ 1,4
5,09	30,6	+ 2,2
4,87	29,4	+ 1,0
Mittelwert 4,99	30,1	+ 1,7

Tabelle II.

Einwage: 57,4 mg Sn (10,15 ccm Lösung II). Theoretischer Verbrauch
an 0,1 n-Jodlösung: 9,67 ccm.

Verbrauchte Jodlösung ccm	Gefunden Sn mg	Δ mg
---------------------------------	-------------------	----------------

A.

+ 0,07 g Antimontrioxyd.

9,74	57,8	+ 0,4
9,64	57,2	— 0,2
9,67	57,4	± 0
9,57	56,8	— 0,6
9,71	57,6	+ 0,2
9,73	57,7	+ 0,3
Mittelwert 9,67	57,4	± 0

B.

+ 0,14 g Antimontrioxyd.

9,70	57,6	+ 0,2
9,77	58,0	+ 0,6
9,72	57,7	+ 0,3
9,81	58,2	+ 0,8
9,73	57,7	+ 0,3
9,68	57,4	± 0
Mittelwert 9,73	57,8	+ 0,4

C.

+ 0,21 g Antimontrioxyd.

9,70	57,6	+ 0,2
9,78	58,0	+ 0,6
9,80	58,2	+ 0,8
9,71	57,6	+ 0,2
9,75	57,9	+ 0,5
9,88	58,6	+ 1,2
Mittelwert 9,77	58,0	+ 0,6

Werden die in den Tabellen I, II und III angegebenen Mittelwerte der Abweichungen (Δ mg) dem Verhältnis Sn:Sb nach zusammengestellt (Tab. IV, S. 208), so ergibt sich, daß innerhalb der Versuchsfehler diese Abweichungen, unabhängig von den absoluten Mengen, für das Verhältnis Sn:Sb charakteristisch sind. Ferner ist festzustellen, daß diese Werte mit dem Sn:Sb-Verhältnis linear anwachsen; so oft sich dieses mit der Einheit verändert, besteht in den Abweichungen eine Verschiebung, die durchschnittlich 0,3 mg beträgt. Diese Abweichungen können daher als Korrekturwerte benutzt werden. In den Fällen, wo das Sn:Sb-Verhältnis

Tabelle III.

Einwage: 94,7 mg Sn (10,15 ccm Lösung III). Theoretischer Verbrauch an 0,1 n-Jodlösung: 15,95 ccm.

Verbrauchte Jodlösung ccm	Gefunden Sn mg	Δ mg
A.		
+ 0,07 g Antimontrioxyd.		
15,87	94,2	— 0,5
15,83	94,7	— 0,7
16,02	95,1	+ 0,4
15,92	94,7	— 0,2
15,88	94,3	— 0,4
15,99	94,9	+ 0,2
Mittelwert 15,92	94,5	— 0,2
B.		
+ 0,14 g Antimontrioxyd.		
16,02	95,1	+ 0,4
15,94	94,7	± 0
15,89	94,4	— 0,3
16,05	95,3	+ 0,6
15,93	94,6	— 0,1
16,07	95,4	+ 0,7
Mittelwert 15,98	94,9	+ 0,2
C.		
+ 0,21 g Antimontrioxyd.		
16,05	95,3	+ 0,6
15,92	94,5	— 0,2
15,93	94,6	— 0,1
16,03	95,2	+ 0,5
16,09	95,5	+ 0,8
16,01	95,0	+ 0,3
Mittelwert 16,01	95,0	+ 0,3

nicht hoch ist (bis 1:3), bewährt sich die Methode als zuverlässig; die Korrekturwerte (maximal: + 0,6 mg) wie auch die Schwankungen von je sechs Parallelversuchen (etwa 1 mg) sind in diesem Gebiet durchaus befriedigend. Bei höherem Antimongehalt wächst der Korrekturwert wie auch die Unsicherheit der Methode merklich. Da bei gegebenem Antimongehalt mit wachsender Zinnmenge der absolute Fehler sowie auch die Unsicherheit des Verfahrens abnimmt, ist anzuraten, in solchen Fällen, wo neben wenig Zinn viel Antimon vorhanden ist, vor Beginn der Bestimmung in der salzsauren Lösung einige Zentigramme eines pro analysi-

Zinnpräparates, das auf 0,1 mg genau bestimmt worden ist, aufzulösen und dessen berechneten Wert von dem Endergebnis in Abzug zu bringen.

Tabelle IV.

Korrektion			
Sn:Sb	30 mg	60 mg	90 mg
1:1	$\pm 0^{**}$	± 0	$\pm 0^*$
1:2	+ 0,2	+ 0,4	+ 0,3
1:3	+ 0,6*	+ 0,6	—
1:4	+ 1,1	—	—
1:5	+ 1,4*	—	—
1:6	+ 1,7	—	—

* Aus zwei Werten interpoliert. — ** Extrapolierter Wert.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

O. Fuchs.

Qualitative Analyse. Eine neue Methode zur Abtrennung von Phosphorsäure aus einer Lösung der Metalle der Ammonium-sulfid- und Erdalkaligruppe mit Hilfe von Natriumnitrit und EisenIII-Ionen beschreibt G. Charlot¹⁾. Nach eingehender Erörterung aller in der qualitativen Analyse üblichen Verfahren stellt der Verfasser fest, daß die Fällung des Phosphat-Ions bei einem Überschuß an Eisen aus gepufferter Lösung mit einem p_H -Wert von etwa 4 gut gelingt. Diese Stufe erreicht man mühelos durch Zusatz von 5 m-Natriumnitrit-Lösung zur schwach sauren Untersuchungslösung. Da durch einen geringen Überschuß an Natriumnitrit der p_H -Wert 4 rasch erreicht wird, erhält man bereits in der Kälte eine vollständige Abscheidung der Phosphorsäure als Eisenphosphat. Der Niederschlag, der auch das überschüssige Eisen und vorhandenes Aluminium als Hydroxyde enthält, ist gut filtrierbar und leicht auszuwaschen, so daß noch Calcium, Zink und selbst Spuren von Mangan im Filtrat sicher erkannt werden.

Leider werden ChromIII-Ionen sehr unvollständig von der Fällung erfaßt. Für sehr große Konzentrationen empfiehlt der Verfasser, noch EisenIII-chlorid zuzusetzen und die Verdünnung der Untersuchungslösung entsprechend zu wählen.

Die Verwendung von Kalium- oder Ammoniumnitrit ist nicht ratsam, da bekanntlich Kobalt leicht als schwerlösliches Komplexsalz gefällt wird. Enthält die Lösung schon Kalium- und Ammonium-Ionen, so schlägt der

¹⁾ Bull. Soc. chim. de France [5] 4, 676 (1937).

Verfasser vor, zunächst eine Gesamtfällung mit Ammoniak und Ammoniumsulfid wie üblich vorzunehmen und den Niederschlag mit 2 n-Salzsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, zu behandeln. Auf diese Weise werden Kobalt und Nickel als Sulfide im wesentlichen ausgeschieden.

Obige Methode hat den großen Vorteil, daß man das EisenIII-phosphat schon in der Kälte ausfällen kann. Man vermeidet hierdurch das lästige Aufkochen und die damit verbundene Gefahr schlechter Filtration und der Adsorption zweiwertiger Kationen.

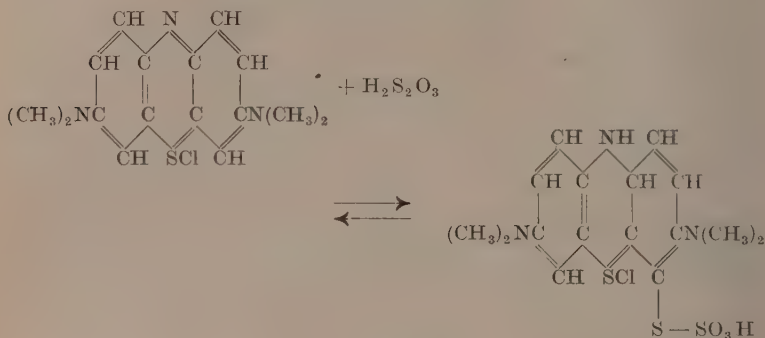
T. W. Davis und N. Kornblum¹⁾ beschreiben ein Verfahren zur Erkennung kleinerer Mengen an Barium, wenn Phosphorsäure und die Metalle Aluminium, Chrom und Eisen zugegen sind. Die nach der bekannten Acetatmethode abgeschiedenen Phosphate und basischen Acetate dieser drei Elemente enthalten oft Barium-Ionen, die sich durch Auswaschen nicht entfernen lassen, so daß geringere Anteile der letzteren leicht übersehen werden. Daher lösen die Verfasser den Phosphatniederschlag nach einer Vorbehandlung mit Natriumperoxyd in 6 n-Salzsäure. Aus dieser Lösung fällt man das Barium mit Ammoniumsulfat unter Erhitzen aus, filtriert das Bariumsulfat ab und wäscht es heiß aus. Zur Identifizierung versucht man den Rückstand samt Filter am Platindraht und prüft die Asche nach Befeuchten mit Salzsäure auf ihre Flammenfärbung. Auf diese Weise findet man noch 1 mg Barium in 10 ccm Lösung mit Sicherheit.

Über den Nachweis des Perjodat-Ions als Zinksalz berichten R. Fabre und T. G. Tomesco²⁾. Man erhält das Zinksalz beim Versetzen einer siedenden Lösung von Natriumperjodat und freier Überjodsäure mit Zinkacetat als weißen, pulvrigen Niederschlag. Seine Zusammensetzung ist: $\text{J}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{ZnO}$. Da diese Verbindung sich in angesäuertem Wasser leicht auflöst, wenden die Verfasser zum Nachweis der Überjodsäure eine Reagenslösung an, die 2% Zinkacetat und 3% Essigsäure enthält. In der Kälte läßt sich hiermit 1 mg Perjodat-Ion in 1 ccm Lösung auffinden, während man in der Hitze noch 0,1 mg in 1 ccm findet.

A. Ionesco-Matiu und C. Popesco³⁾ wenden Leukobasen, deren Handhabung in der biochemischen Forschung seit langem bekannt ist, auch auf die qualitative Analyse an, besonders zur Erkennung oxydierender Substanzen. Durch Reduktion einer salzsauren Lösung von Methyleneblau mit Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) gelingt es, einen „stabilen“ Leukofarbstoff darzustellen, der mindestens 12 Std. hindurch gegen Luftsauerstoff unempfindlich bleibt. Man kann daher bequem oxydierende und schwer reduzierbare Substanzen, wie etwa Chromat- und EisenIII-cyanid-Ionen, QuecksilberII- und KupferII-salze nachweisen. Auch einige nicht oxydierende Verbindungen wirken auf den Leukofarbstoff ein; zu ihnen gehören Ätzalkalien, KaliumeisenII-cyanid, Natriumhypophosphit, Aldehyde.

¹⁾ Journ. chem. Education 13, 587 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4133 (1937). -- ²⁾ Bul. Soc. Chim. România 18, 59 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4132 (1937). -- ³⁾ Bull. Soc. chim. de France [5] 4, 1230 (1937).

Recht interessant ist das Verhalten des Leukofarbstoffs gegen Belichtung, die seine Oxydation zu Methylenblau sehr begünstigt. Wird die einmal blau gefärbte Lösung im Dunkeln aufbewahrt, so entfärbt sie sich nach einiger Zeit. Sie nimmt erneut die blaue Farbe an, sobald man sie dem Licht wieder aussetzt. Die Verfasser nehmen daher an, daß jene Leukobase nicht nur durch Reduktion entsteht, sondern auch eine Additionsverbindung zwischen Methylenblau und Thioschwefelsäure darstellt. Beide Komponenten stehen wahrscheinlich im photochemischen Gleichgewicht mit obigem Leukofarbstoff:



Einen einwandfreien, mikroskopischen Nachweis für Antimon und Wismut, besonders in Legierungen beider Metalle, beschreiben F. T. Jones und C. W. Mason¹⁾. Nach einem kurzen Überblick über einige bekannte Doppelsalze mit den Elementen: Cs, Cu, Ag, Cd, HgI, TlI, Sn, Pb stellen die Verfasser fest, daß diese Verbindungen nicht als eindeutige und empfindliche Reaktionen auf Antimon und Wismut anzusprechen sind. Es wurden daher Versuche unternommen, Komplexsalze mit quaternärem Tetraäthylammoniumjodid $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}]$ darzustellen, die besonders schwer löslich sind und gute mikroskopische Bilder liefern. Statt des Jodides selbst verwendet man vorteilhafter das Chlorid unter Zugabe von Kaliumjodid.

Im Gegensatz zum fünfwertigen Antimon krystallisieren die Verbindungen des dreiwertigen Antimons und des Wismuts in isomorpher Mischung. Daher ist eine Unterscheidung zwischen Antimon und Wismut nur nach vorheriger Oxydation des ersteren möglich, was durch Eindampfen der Untersuchungslösung mit Salpetersäure leicht gelingt; durch diese Operation wird das Wismut nur zu einem geringen Bruchteil in die fünfwertige Stufe übergeführt.

Das fünfwertige Antimon gibt schon in sehr großen Verdünnungen mit Tetraäthylammoniumjodid hexagonale, plattenförmige Krystalle von purpurner Farbe. Sie stellen einen ausgezeichneten und spezifischen Nachweis für Antimon dar und können nicht mit Wismut verwechselt

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 428 (1936).

werden. Eine genaue Analyse dieser Krystalle ist aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht möglich; vermutlich ist ihre Zusammensetzung: $[(C_2H_5)_4N][SbJ_6]$. Die Empfindlichkeit des Nachweises beträgt: $2 \cdot 10^{-6} g$ Antimon in 1 *ccm* Lösung.

Die Doppelsalze des Wismuts und auch des dreiwertigen Antimons krystallisieren im allgemeinen in kleinen, meist büschelförmig aneinander gelagerten Rhomboedern und in trigonalen oder hexagonalen Plättchen. Für die Empfindlichkeit des Wismutnachweises geben die Verfasser auch $2 \cdot 10^{-6} g$ Wismut in 1 *ccm* Lösung an. Die Krystalle dieses Metalls erscheinen dunkel und „bernsteinartig“, während diejenigen des dreiwertigen Antimons gelb, aber sehr klein und undeutlich sind. Sie sind wahrscheinlich entsprechend den Formeln: $3(C_2H_5)_4NJ \cdot 2BiJ_3$ und $3(C_2H_5)_4NJ \cdot 2SbJ_3$ zusammengesetzt. Liegen beide Metalle zugleich vor, so erhält man je nach Überschuß des einen Elementes schwarz bis gelb gefärbte Mischkrystalle.

Die Löslichkeit aller oben erwähnten Komplexsalze in Mineralsäuren ist sehr gering. Wie die Verfasser feststellen, ist eine 3 n-Salzsäure noch ohne Einwirkung bei Zimmertemperatur, während warme Salzsäure Auflösung bewirkt. Um die Empfindlichkeiten zu steigern, ist es sogar empfehlenswert, die erhaltene heiße salzsaure Lösung sehr langsam abkühlen zu lassen, wodurch besonders schöne Krystalle der Antimon- und Wismut-Tetraäthylammoniumjodide unter dem Mikroskop erkannt werden.

Leider werden diese Nachweise durch folgende Schwermetalle beeinträchtigt: Hg, Pb, CuI, Cd, Sn, AsIII, CuII, As V, FeIII. Die letzteren drei Metalle wie auch das fünfwertige Antimon selbst, können die Jod-Ionen zu elementarem Jod oxydieren und dadurch die Nachweise stören. Für diesen Fall schlagen die Verfasser vor, das Jod mit Kaliumsulfatlösung nachträglich zu reduzieren.

Zur näheren Identifizierung kann man sehr bequem das Antimon als Trichlorid in Gegenwart von ZinnII-chlorid bei $220^0 C$ verflüchtigen, den Dampf an einem Tropfen Tetraäthylammoniumchloridlösung auffangen und mit Kaliumjodid umsetzen. Im Gegensatz hierzu ist das Wismut nur nachträglich durch Betupfen der Krystalle mit Natriumstannitlösung näher nachzuweisen.

Einige andere Vorschläge sowie Abbildungen und Tabellen findet man in der Originalarbeit.

O. Fuchs.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Ein Schnellverfahren zur Analyse von flußspathaltigem Schwerspat nach E. S. Hertzog¹⁾ beruht auf derselben Grundlage wie das Flußspatverfahren von E. Biddel²⁾. Die löslichen Calciumverbindungen werden

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 336 (1937). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 52, 52 (1913).

mit Essigsäure ausgezogen, der Rückstand wird zur Entfernung des Calciumfluorids mit Salzsäure behandelt, so daß nur noch Bariumsulfat und etwa vorhandene Kieselsäure zurückbleiben sollen.

Zur Ausführung der Analyse wägt man 1 g der durch ein 100-Maschensieb getriebenen Substanz in ein 100 ccm-Becherglas ohne Ausguß, gibt 10 ccm 10%ige Essigsäure zu, mischt durch gelindes Schwenken gut durch, bedeckt mit einem Uhrglas und erwärmt 1 Stde. bei gelegentlichem Umschwenken gelinde (weit unter dem Kochpunkt). Dann wird auf ein dichtes Filter filtriert und mit kaltem Wasser 6mal ausgewaschen, bei Anwesenheit von Calciumsulfat aber länger. Das Filter mit dem Rückstand wird verascht und $\frac{1}{2}$ Stde. bei etwa 540° C geglüht. Die Gewichts Differenz, abzüglich des gesondert bei 540° C ermittelten Glühverlustes, wird als Calciumcarbonat angenommen (wenn kein Gips vorhanden ist).

Zur Bestimmung des Bariumsulfats bringt man den geglühten Lösungsrückstand in das 100 ccm-Becherglas zurück, versetzt mit 20 ccm konz. Salzsäure und zur Beschleunigung der Zersetzung des Calciumfluorids mit etwa 0,5 g krystallisierter Borsäure und kocht gelinde 15 Min. Dann gibt man 1 ccm konz. Salpetersäure zu und erhitzt weitere 45 Min. bis nicht ganz zum Sieden. Das Volumen der Lösung darf nicht unter 7–8 ccm sinken; wenn nötig, gibt man etwas konz. Salzsäure nach und füllt damit nach Beendigung der Erhitzungsmaßnahme auf 10 ccm auf. Man kocht jetzt gelinde noch weitere 5 Min., spült den Inhalt des Becherglases in ein größeres von 250 ccm Fassung, verdünnt mit Wasser auf etwa 75 ccm, fügt 2 Tropfen Methylrot zu oder Lackmuspapier und macht mit konz. Ammoniak alkalisch. Durch vorsichtigen Zusatz von konz. Salzsäure säuert man eben an, gibt 2 ccm davon im Überschuß zu, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm und läßt 1 Stde. stehen. Dann wird schnell erhitzt und, wenn nahe am Sieden, mit 2 ccm Schwefelsäure (1:39) versetzt, 5 Min. gekocht, heiß filtriert und der aufs Filter gebrachte Rückstand noch einmal mit heißem und dann 4mal mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann verascht und bei etwa 820° C geglüht und als Bariumsulfat berechnet. Bei Schwerspaten mit über 95% BaSO_4 ist die so ausgeführte Bestimmung genau; dasselbe gilt für geringere Schwerspate, sobald diese nur wenig Quarz enthalten. Ist mehr Kieselsäure vorhanden, so übergießt man das gewogene Bariumsulfat im Platintiegel mit 5 ccm konz. Flußsäure und 4–5 Tropfen konz. Schwefelsäure, raucht ab, glüht 15 Min. wie vorher und wägt wieder. Hier zählt man 2 mg als Korrektur für die Löslichkeit des Bariumsulfats in Salzsäure zu; wenn nicht fluoriert zu werden brauchte, ist eine Korrektur nicht angebracht.

Die Ermittlung des Calciumfluoridgehaltes erfolgt durch Bestimmung des Calciums in dem salzsauren Auszug des Minerals. Zu diesem Zweck erhitzt man ihn auf etwa 60° C, setzt 2 Tropfen Methylrotlösung zu und konzentriertes Ammoniak bis alkalisch, hierauf säuert man mit 10%iger Oxalsäurelösung an, gibt noch 12 ccm davon im Überschuß zu, erhitzt schnell und kocht 2 Min., entfernt von der Heizquelle, versetzt mit 100 ccm gesättigter Lösung von Ammoniumoxalat, läßt 1 Stde.

stehen und filtriert kalt. Der Niederschlag wird 6mal mit 2%iger Ammoniumnitratlösung ausgewaschen, die etwas Ammoniumoxalat enthält, dann verascht, bei etwa 900° C geglüht, als CaO gewogen und als Calciumfluorid berechnet.

Die Anwesenheit von Blei als Bleiglanz stört nur, wenn dessen Menge über 1% beträgt. In diesem Falle leitet man in den salzsauren Auszug des Bariumsulfats kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein, versetzt mit 2 *ccm* Ammoniak (1:1), behandelt nochmals 3 Min. mit Schwefelwasserstoff, filtriert die noch saure Lösung und wäscht den Niederschlag mehrmals mit Schwefelwasserstoffwasser aus. Aus dem von Schwefelwasserstoff durch Kochen vollständig befreiten Filtrat fällt jetzt das Eisen beim Alkalischemachen als rotes Hydroxyd aus. Jetzt säuert man mit Salzsäure an, fügt 2 *ccm* im Überschuß zu und verfährt dann weiter wie bei Beginn der Calciumfällung.

Von Beimengungen, die neben den bestimmten Hauptbestandteilen im Schwerspat vorkommen können, findet man die Kieselsäure annähernd genau beim Fluorieren des Bariumsulfats. Ferner kann Bleiglanz vorhanden sein, dessen Entfernung oben beschrieben ist, Eisenoxyd, von dem selbst bis zu 5% nicht stören, und Sphalerit, der aber nur selten anwesend ist. Etwa vorhandenes Strontiumsulfat würde die Bestimmungen beeinflussen: es erschiene beim Calciumcarbonat, Bariumsulfat und Calciumfluorid und ginge teilweise verloren. In keinem der untersuchten Muster war aber Strontiumsulfat nachweisbar. Eine Erklärung für diesen negativen Befund bietet eine Anmerkung des Verfassers, daß es ihm nur schwierig gelang, Strontium nachzuweisen, wenn 1% Strontiumsulfat neben 95% Bariumsulfat vorhanden und die Probe durch Schmelzaufschluß für den qualitativen Analysengang vorbereitet worden war. Andererseits gelang es ihm mit Leichtigkeit, in dem nach seiner Methode erhaltenen Calciumoxyd das Strontium nachzuweisen, wenn dasselbe vorher absichtlich als Sulfat dem Schwerspat beigemengt worden war.

Die nachfolgende Tabelle zeigt, wie die Bestimmungen von Calciumcarbonat, Bariumsulfat und Calciumfluorid bei der Methode des Verfassers durch anwesende Beimengungen beeinflusst werden.

Zugesetztes Mineral	Störender Bestandteil	<i>g</i>	Auswagen in %		
			CaCO ₃	BaSO ₄	CaF ₂
—	—	—	1,92	96,19	1,03
—	—	—	2,03	96,07	1,00
Sphalerit	ZnS	0,05	1,91	96,22	1,06
Eisenoxyd	Fe ₂ O ₃	0,05	1,86	95,90	1,06
Bleiglanz	PbS	0,01	1,91	96,09	1,00
„	„	0,05	1,75	96,23	1,18
Colestin	SrSO ₄	0,01	2,08	96,37	1,35
„	„	0,05	2,42	97,41	2,53
Calciumphosphat	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0,01	2,25	96,24	1,42

Eine weitere Zusammenstellung der Analysen von 4 Schwerspatmustern verschiedener Herkunft zeigt, daß die vorgenannten Bestandteile entweder nicht oder nur in solchen Mengen vorhanden waren, daß die Resultate kaum beeinflußt wurden.

W. M. Hartmann.

Arsen. Die Bestimmung des Arsens in Silberarsenat führen A. Pomerantz und M. Mc Nabb¹⁾ in Anlehnung an eine frühere Veröffentlichung indirekt durch Titration des Silbers mit Kaliumjodid bei Gegenwart von Stärke und etwas Cerisal aus. Die Oxydation des Jodid-Ions zu Jod durch Ceri-Ion tritt erst bei Erreichung des Endpunktes ein. Im Laufe der Titration erzeugt die Kaliumjodidlösung an der Einfallsstelle eine Blaufärbung, die erst bei erreichtem Endpunkt bestehen bleibt.

Da das Silberarsenat nicht ganz unlöslich ist, wäscht man es mit einer gesättigten Lösung von Silberarsenat, aber nicht länger als nötig, aus. Zweimaliges Waschen genügt. Die Verfasser nahmen zu ihren Versuchen bis zu 0,23 g Monokaliumarsenat, das in einem 400 ccm-Becherglas in 100 ccm Wasser gelöst und mit Salpetersäure angesäuert wurde. Dann wurde mit 0,1 n-Silbernitratlösung gefällt und mit 10 ccm davon im Überschuß und 10%iger Natronlauge bis zum Erscheinen einer Trübung versetzt. Diese wurde durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salpetersäure wieder beseitigt, worauf zur Fällung des Silberarsenats 10 ccm gesättigte Natriumacetatlösung tropfenweise zugegeben wurden; dann wurde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man, der Niederschlag wurde durch Dekantation mit einer gesättigten Lösung von Silberarsenat ausgewaschen, bis das Filtrat nur noch eine schwache Opaleszenz mit Salzsäure gab, d. h. nur noch so stark, wie die Waschflüssigkeit allein sie zeigte. Den Niederschlag löste man mit etwa 30 ccm warmer 2 n-Salpetersäure vom Filter in das Fällungsgefäß zurück bei mehrmaligem Nachwaschen mit heißem Wasser. Die Lösung wurde durch Zusatz von starker Schwefelsäure auf einen Gehalt von 1 bis 2 n an dieser Säure gebracht. Hierauf wurden 3 ccm 0,5%ige Stärkelösung und 3 Tropfen etwa 0,1 n-Ceriumammoniumsulfatlösung zugesetzt; die Lösung wurde auf 120–150 ccm verdünnt und mit 0,1 n-Kaliumjodidlösung bis zur Blaufärbung titriert. Ein Blindversuch ohne Silbernitrat ist zu berücksichtigen.

Die Methode gibt nach den Beleganalysen sehr gute Resultate; sie versagt jedoch bei Anwesenheit von Phosphor, Vanadin, Molybdän, Wolfram und sechswertigem Chrom.

Für die elektrolytische Arsenbestimmung in Eisenerzen und Eisenhüttenprodukten gibt M. J. James-Lewis²⁾ einige Verbesserungen an. In der salpetersauren Lösung der Probe, die Ammoniumcitrat enthält, wird die Analysendauer durch Verwendung eines rotierenden Kupferdrahtnetzes von verhältnismäßig kleinem Format und Standardisierung der Bedingungen verkürzt. Weiter kann man an Stelle des bisher verwendeten Porzellandiaphragmas ein solches aus perforiertem Glas vorteilhaft gebrauchen.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 466 (1936). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 734 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1201 (1937).

Für die Arsenbestimmung in Legierungen nach der Methode von S. J. Fainberg und L. B. Ginzburg¹⁾ nehmen J. I. Fogelsson und N. W. Kalmykow²⁾ jetzt Calciumhypophosphit als Ersatz für Natriumhypophosphit zur Reduktion der Arsenverbindungen. Sie geben gleichzeitig Vorschriften zur Arsenbestimmung in Zinn, Babbitmetall, Kupfer, Bronzen und Stahl an.

Für die Bestimmung von Arsen bis zu kleinsten Mengen leiten J. H. Křepelka und B. Rakušan³⁾ den entwickelten Arsenwasserstoff in 0,1 n-Jodlösung und titrieren das überschüssige Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung in schwach saurer Lösung zurück. Auf diese Weise sind 0,0008 bis 0,28 g As_2O_3 bestimmt worden.

Die Bestimmung von Arsensäure wird von I. Wada, S. Kitajima und J. Takagi⁴⁾ maßanalytisch durch Fällung als Ammoniumarsenomolybdat und Titration des letzteren mit Natronlauge ausgeführt, genau wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure. Durch ausgedehnte Versuche sind die Bedingungen festgelegt worden, unter denen reines Ammoniumarsenomolybdat quantitativ zur Abscheidung gelangt.

Ammoniumnitrat begünstigt die Fällung, bei Anwesenheit einer gewissen Mindestmenge ist sie vollständig. Ähnlich wirkt Salpetersäure, für deren Menge aber Grenzen nach oben und unten gesetzt sind. Ammoniummolybdat muß in größerem Überschuß zugesetzt werden, genau wie bei der Bestimmung der Phosphorsäure. Aber auch hier ist eine Grenze nach oben gezogen; wird diese überschritten, so fällt wasserhaltige Molybdänsäure mit, die die Titration beeinflusst. Am besten lassen sich die Konzentrationsverhältnisse aus dem Diagramm (Abb. 20) ersehen, das auf Grund der Versuchsergebnisse aufgebaut ist. Zu den einzelnen Versuchen wurden je 20 ccm einer Dinatriumhydroarsenat- $(\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ Lösung verwendet, die annähernd 3 mg As im Kubikzentimeter enthielt. Das Molybdänreagens war eine Auflösung von 50 g Ammoniummolybdat in 100 ccm verdünntem Ammoniak [1 Vol. Ammoniak (D 0,90) und 3 Vol. Wasser] = 0,223 g Mo im Kubikzentimeter.

In dem Diagramm zeigt Kurve A die oberste Grenze für das Ammoniummolybdat, das in 20 ccm Lösung enthalten sein muß, wenn kein Ammoniumnitrat zugegen ist. Kurve B gibt die oberste Grenze bei Gegenwart von 5–50 g Ammoniumnitrat. Verwendet man hier größere

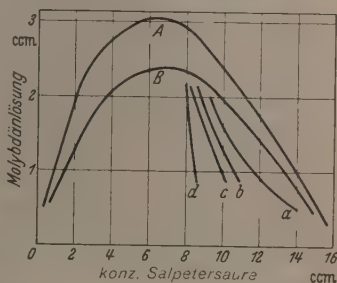


Abb. 20.

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 7, 23 (1932). — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 584 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1739 (1937). — ³⁾ III. Kongreß slovenskih Aptekara u Jugoslaviji 1935, S. 186; durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2415 (1937). — ⁴⁾ Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokio) 31, 133 (1937).

Mengen Molybdat als die angegebenen, so fällt, wie schon erwähnt Molybdänsäure mit dem Ammonium-arsenomolybdat. Kurve a bezeichnet die Fällung bei Anwesenheit von 1 g Ammoniumnitrat in 20 *ccm* Lösung, die Kurven b, c und d beziehen sich auf 3,6 bzw. 10 g Ammoniumnitrat.

Zur Ausführung der Arsenbestimmung führt man das Arsen in neutrale Arsensäurelösung über, setzt die aus dem Diagramm ersichtliche, für das vorhandene Arsen ausreichende Menge Molybdänlösung nebst Ammoniumnitrat und konz. Salpetersäure zu, rührt kräftig um und erwärmt etwa 1 Stde. auf etwa 60° C. Nach dem Abkühlen filtriert man auf einen Glasfildertiegel, wäscht mit 20%iger Ammoniumnitratlösung aus und titriert mit 0,1 n-Natronlauge und 0,1 n-Salpetersäure.

Die Gutzeitmethode zur Bestimmung des Arsens ist von H. E. Crossley¹⁾ neu bearbeitet worden.

Als Entwicklungsgefäß diente der folgende Apparat von W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell²⁾. Eine kleine Pulverflasche mit weitem Hals trägt in einem Stopfen ein Glasrohr zum Ableiten und Reinigen der entwickelten Gase. Über den am unteren Teil befindlichen Gaseintrittsöffnungen sitzt ein Glaswollebausch zum Zurückhalten von Säurespritzern, darüber befindet sich eine Lage senkrecht zusammengefaltetes, mit Bleiacetatlösung getränktes Papier und darüber eine Schicht von mit Bleiacetatlösung getränkter Glaswolle. Auf dem Rohr ist mittels eines durchbohrten Stopfens ein Miniaturwasserkühler befestigt, dessen Kühlrohr nur eine Kleinigkeit weiter ist als die imprägnierten Papierstreifen und das mit einer Vorrichtung zum Stützen der Streifen versehen ist. Der kleine Apparat steht auf dem ringförmigen Bleiboden eines Stativs, dessen Klammern den oberen Teil festhalten. Der untere Teil mit dem Stativ steht in einem breiten Gefäß mit Wasser von 20° C.

Da die Beschaffenheit der imprägnierten Papierstreifen von größter Wichtigkeit ist für den Erhalt gleichmäßig ausgedehnter Arsenflecken, bereitete der Verfasser nach den verschiedensten Versuchen und Fehlschlägen seine Streifen auf folgende Art vor. Streifen von 2,5:50 *mm* aus dünnem Filtrierpapier für quantitative Zwecke wurden mit einer 1½%igen Lösung von Mercuribromid in 95%igem Äthylalkohol getränkt, auf einem Glasrechen 5 Min. unter öfterem Umdrehen ablaufen gelassen und vor dem Gebrauch 2 Stdn. über Calciumchlorid aufbewahrt. Streifen aus Filtrierpapier für qualitative Zwecke ergaben ungleichmäßige Flecken, außerdem war beim quantitativen Papier ein Vortrocknen vor der Imprägnierung nicht notwendig. Die etwa 2stündige Aufbewahrung der imprägnierten Streifen über Calciumchlorid muß genau ausgeführt werden. Wenn die Aufbewahrungszeit weniger als 100 Min. betrug, so waren die Arsenflecken ungleichmäßig und längs der ganzen Streifen verteilt; dasselbe gilt für über 3stündiges Trocknen. Nach 24 Stdn. entstanden überhaupt keine Flecken mehr auf dem Papier. 2stündiges Trocknen erwies sich als die geeignetste Zeit.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 55, 272 T (1936). - ²⁾ Applied Inorganic Analysis, S. 219 (1929).

Wie notwendig auch ein gewisser Feuchtigkeitsgrad des Quecksilberpapiers zum Gelingen der Bestimmung ist, beweist eine spätere Wiederholung der vorher günstig verlaufenen Versuche bei trockenem und warmem Wetter (30° C). Die entstehenden Flecken waren hier schwach und ungleichmäßig über den ganzen Streifen verteilt. Außerdem konnte ein weißliches Sublimat an der Innenwand der den Streifen haltenden Röhre beobachtet werden; eine Erscheinung, die anscheinend durch zu hohe Temperatur verursacht worden war, denn sie trat bei kaltem und feuchtem Wetter nicht auf. Außer bei 2stündigem Trocknen der Streifen über Calciumchlorid wurden auch gut aufnahmefähige Streifen erhalten, wenn diese bei trockenem und warmem Wetter 20 Min. an der Luft belassen wurden. Alle diese Zufälligkeiten wurden nun durch Anbringung des Miniaturkühlers um die Streifen umgangen. Infolge des stets gleichbleibenden Feuchtigkeitsgehalts der Streifen konnten jetzt gleichmäßig verlaufende Bestimmungen bei jedem Außenwetter ausgeführt werden.

Als Reaktionstemperatur erwies sich 20° C als die beste. Bei 25° C war die Gasentwicklung zu lebhaft bei unregelmäßiger Fleckenbildung. Bei 15° C erforderte die Ausbildung der Flecken über 90 Min., bei 20° C war die Fleckenbildung regelmäßig und nach etwa 45 Min. beendet.

Streifen von 2,5:50 mm reichen aus zur Bestimmung von höchstens 12 γ As_2O_3 , bei größeren Mengen, bis zu 18 γ As_2O_3 , genügt eine Verlängerung der Streifen auf 115 mm. Für noch mehr As_2O_3 , bis zu 45 γ , kann man Streifen von 5:115 mm mit Erfolg gebrauchen, die dann in einer entsprechend weiteren Röhre Verwendung finden. Weitere dimensionale Vergrößerung von Streifen und Rohr verbietet sich durch die dadurch verringerte Berührungsfläche zwischen Gas und Papier.

An Reagenzien sind für die Arsenbestimmung erforderlich: 1. eine Ferrialaunlösung; 8,4 g Ferriammoniumsulfat löst man zusammen mit 1 g Natriumchlorid und 2 ccm konz. Schwefelsäure und verdünnt auf 100 ccm; 2. eine 1%ige, mit Essigsäure geklärte wäßrige Lösung von Bleiacetat, mit der die Glaswolle und die zusammengerollten Streifen von 7:5 cm aus qualitativem Filtrierpapier benetzt werden; 3. granuliertes Zink von 0,86 : 0,43 cm, das mit Salzsäure und Wasser gewaschen und unter Wasser aufbewahrt wird; 4. eine Lösung von 8 g Stannochlorid in 9 ccm Wasser und 0,5 ccm Salzsäure.

Bei den Versuchen selbst wurde die geeignet vorbereitete Lösung in dem Entwicklungsgefäß auf 50 ccm verdünnt und dann mit 3 ccm konz. Schwefelsäure, 2 ccm Ferrialaunlösung und 0,5 ccm Stannochloridlösung versetzt. Das so beschickte Entwicklungsgefäß wurde dann für 10 Min. in Wasser von 19° C gesetzt und der Apparat zusammengefügt; die imprägnierten Streifen wurden an ihren Platz gebracht und mittels des kleinen Kühlers auf unter 20° C kühl gehalten. Nach möglichst raschem Einfüllen von 20 g Zink ließ man die Entwicklung 45 Min. gehen, nahm die angefärbten Streifen heraus, preßte sie kurz zwischen trockenem Filtrierpapier ab und bestrich sie mit Celluloselack. Die Analysenstreifen wurden gegen eine Skala von Standardstreifen bewertet. Diese wurde in zwei Sätzen hergestellt, bis zu 18 γ As_2O_3 auf Streifen von

2,5:115 mm und für größere Mengen, von 19–45 γ As_2O_3 auf Streifen von 5:115 mm.

Die Länge der so erhaltenen Flecken war die folgende:

für niedrige Gehalte										
$\gamma \text{As}_2\text{O}_3$	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
Länge der Flecken (mm)	9	20	28	35	42	49	56	63	72	
für höhere Gehalte										
$\gamma \text{As}_2\text{O}_3$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	
Länge der Flecken (mm)	13	28	39	53	66	73	80	89	95	

Die durch die Wasserstoffentwicklung aufkommende Reaktionswärme wurde durch das Einstellen des Apparates in Wasser von 20° C zurückgedämmt, so daß die günstige Temperatur in dem Apparat während des ganzen Versuches unverändert blieb.

W. M. Hartmann.

Als Aufschlußmittel für Chromeisenstein und chromithaltige feuerfeste Stoffe verwendet W. Erber¹⁾ Natriumpyrosulfat an Stelle des bisher allgemein gebrauchten Kaliumsalzes. Beim Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat bilden sich meistens in Wasser und Salzsäure nicht oder nur sehr schwer lösliche, gelbkristallinische Lösungsrückstände, die nach dem Verfasser aus wasserfreiem Kaliumchromsulfat von der Formel $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ bestehen. Mit Natriumpyrosulfat als Aufschlußmittel bleibt nichts Schwerlösliches zurück, außerdem wird die Arbeitszeit derart verkürzt, daß die Bestimmung der Kieselsäure z. B. in 30 Min. erledigt sein kann. Der Aufschluß der Probe vollzieht sich in wenigen Minuten und ist beim Auftreten von Schwefeltrioxydnebeln beendet. Dann löst sich die Schmelze auch ohne Säurezusatz in kürzester Zeit in Wasser unter Zurücklassung von rein weißer Kieselsäure. Als weiterer Vorteil ist anzusehen, daß die stets vorgeschriebene feinste Zerkleinerung der Substanz nicht mehr nötig ist.

Den Aufschluß führt man zweckmäßig so aus, daß man etwa 5 g Natriumbisulfat im Platintiegel entwässert, sodann etwa 0,5 g Substanz zuwägt, unter ständigem Umschwenken des Tiegels auf Rotglut erhitzt, unter Umschwenken erstarren läßt und die Schmelze in Wasser löst. Die Schmelzlösung wird durch Filtration von der Kieselsäure befreit. Das Filtrat sammelt man zweckmäßig in einem Meßgefäß, füllt zur Marke auf und nimmt Teile der Lösung für die Einzelbestimmungen.

W. M. Hartmann.

Die Bestimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und Kiesabbränden führen H. Senf und A. Schöberl²⁾ jetzt in der ursprünglich für die Schwefelbestimmung in Ölen und Teeren entwickelte Apparatur von W. Grote und H. Krekeler³⁾ aus. Die neue Methode beruht auf der rückschlagsicheren Verbrennung von Substanzen in einem Quarzrohr im Luftstrom und der Absorption der entstehenden Schwefelsäure in einer besonders konstruierten Vorlage mit eingeschmolzenem

¹⁾ Angew. Chem. 50, 382 (1937). — ²⁾ Angew. Chem. 50, 338 (1937). —

³⁾ Angew. Chem. 46, 106 (1933); vgl. diese Ztschrft. 98, 463 (1934).

Glasfilter. Die Konstruktion der Vorlage ermöglicht auch bei lebhaftem Luftstrom die restlose Aufnahme der Schwefelsäure, die dann mit Natronlauge titriert wird.

Die Schwefelbestimmung in Sulfiden und sulfidischen Erzen läßt sich ohne Schwierigkeit ausführen, desgleichen in den Sulfaten, die sich bei der erreichbaren Höchsttemperatur zersetzen lassen, wie EisenII-sulfat, Kupfer- und Zinksulfat. Der Schwefel des Gipses, der erst bei über 1200°C zersetzbar ist, wird demgemäß nicht erfaßt; er ist ja auch für die Schwefelsäuredarstellung nicht verwertbar.

Die recht einfach zu handhabende Apparatur besteht in der Hauptsache aus einem Quarzrohr, in das eine durchlochte Klarscheibe und zwei Quarzfritten eingeschmolzen sind und einer mittels Schliffs anschließbaren Vorlage mit Tropenfänger.

Die Vorlage füllt man mit 3%igem, säurefreien Wasserstoffsuperoxyd und schließt sie durch Drehen der Schliffe an das Quarzrohr an. Die fein gepulverte Substanz kommt in einem Porzellanschiffchen bis auf etwa 20 mm vor die durchlochte Klarscheibe des Rohres. Dann kann man den Breitbrenner unter dem Ofenaufsatz, der das Rohr zwischen den beiden Quarzfritten umschließt, entzünden. Man erhitzt diesen Rohrteil so, daß nur die erste Quarzfritte auf schwache Rotglut kommt, im übrigen soll aber die Temperatur 400°C nicht wesentlich übersteigen. Mittels einer Wasserstrahlpumpe, die man an den Tropenfänger auf der Vorlage anschließt, saugt man durch die Apparatur einen lebhaften Luftstrom. Die durchzusaugende Luft wird durch Waschen mit konz. Schwefelsäure und starker Kalilauge gereinigt, dann durchstreicht sie noch einen Trockenturm mit Calciumchlorid.

Eine ausführliche Beschreibung sowie Abbildung der Apparatur und ihrer Handhabung enthält der Bericht über die Arbeit von Grote und Krekeler¹⁾. Lediglich die Regulierung des Verbrennungsvorgangs hat sich geändert; sie richtet sich nach der zu analysierenden Substanz. Sulfate und Abbrände kann man rascher, Sulfide und Kiese muß man dagegen vorsichtig erhitzen und auf die notwendige Temperatur bringen. Gegen Ende der Bestimmung kann mit voller Gebläseflamme gearbeitet werden. Das bei der thermischen Zersetzung der Probesubstanzen sich bildende Schwefeldioxyd oxydiert sich zum größten Teil an den Quarzfritten und an den Wänden des Rohres zu Trioxyd, das als dichter Nebel in die Vorlage übergeht. Wenn keine Trioxydnebel mehr sichtbar sind, werden Rohr und Schiffchen noch etwa 15 Min. stark durchgeglüht. Das Erhitzen von Sulfaten und Abbränden im Rohr soll höchstens 45 Min., das Rösten von Sulfiden höchstens 60 Min. dauern. Nach Beendigung der Verbrennung stellt man den Luftstrom ab und nimmt Vorlage und Rohr auseinander. Die Vorlage wird unter Zuhilfenahme eines kleinen Gummigebläses dreimal durchgespült. Auch das Quarzrohr spült man nach dem Erkalten dreimal durch, wobei man es mittels

¹⁾ Weitere Erläuterungen findet man bei A. Schröberl und auch bei H. Krekeler, *Angew. Chem.* **50**, 334 und 337 (1937).

eines Korkstopfens auf eine Saugflasche aufsetzt. In den vereinigten Waschwässern wird die absorbierte Schwefelsäure mit Natronlauge titriert. Das Rohr ist nach dem Trocknen fertig für die nächste Bestimmung.

Bei einer Einwage von je 0,5 g genügt zur Schwefelbestimmung in Kupfersulfat Erhitzen des Rohres durch einen guten Teclubrenner, beim Zinksulfat mußte jedoch ein Gebläse verwendet werden. Die erzielten Resultate stimmten mit den gravimetrischen (als BaSO_4) gut überein. Gleich gute Resultate wurden bei Anwendung von je 0,5 g Schwefeleisen mit etwa 30% Schwefel erhalten im Vergleich zu Werten nach dem Bromsalzsäure-Verfahren von Lunge-Berl. Auch mit je 0,25 g Schwefelkies sind bei vorsichtigem Abrösten brauchbare Ergebnisse erhalten worden, die nach Abzug von etwaigem Gipsschwefel mit Werten nach der Schwefelbestimmungs-Methode auf nassem Wege von Lunge übereinstimmen. Bei Kiesen hängt die Art (Schnelligkeit) des Erhitzens ganz von der Luftzufuhr ab; vielleicht wäre bei solchem Probematerial das Arbeiten im Sauerstoffstrom vorteilhaft. Bei Schwefelabscheidung im Rohr ist die Analyse zu verwerfen. Bessere Übereinstimmung wie vorher wurde bei der Analyse von 0,5–1 g Kiesabbrand erzielt. Verhältnismäßig große Beimengungen von Kupfer und Zink wirkten hier nicht störend.

Die neue Methode ist nach den gemachten Angaben ebenso genau wie die Lungesche Methode, in bezug auf Schnelligkeit ist sie dieser aber vielfach überlegen. Ihr Anwendungsbereich läßt sich wahrscheinlich auch auf viele andere schwefelhaltige organische Verbindungen ausdehnen.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Verfasser¹⁾ kürzlich in dieser Zeitschrift eine Originalarbeit über diese Methode veröffentlicht haben.

W. M. Hartmann.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

R. Klockmann. H. Brückner.

Potentiometrische Titration im Hüttenlaboratorium²⁾. E. Feil³⁾ bestimmt sowohl Eisen in säurelöslichen Erzen als auch Schwefel in Roheisen, Guß, Stahl und in Erzen nach einem nur einfache Hilfsmittel erfordernden, aber doch hinreichend genauen potentiometrischen Verfahren.

Als Meßanordnung verwendet der Verfasser ein Gerät in der üblichen Kompensationsschaltung, bei dem das Umschlagspotential der jeweiligen Titration mittels Meßbrücke abgegriffen und der Meßzelle entgegen-

¹⁾ Diese Ztschrft. **112**, 171 (1938). — ²⁾ Angaben früherer Arbeiten auf diesem Gebiet, vgl. diese Ztschrft. **99**, 291–295 (1934). — N. J. Chlopin, diese Ztschrft. **102**, 263 (1935). — S. L. Rasuwajewa, vgl. diese Ztschrft. **106**, 208 (1936). — ³⁾ Angew. Chem. **49**, 606 (1936).

geschaltet werden kann, so daß im Titrationsendpunkt der Zeiger des Galvanometers durch den Nullpunkt geht. Der innere Widerstand des vom Verfasser benutzten Galvanometers wird mit 231Ω angegeben. Soll eine Messung ohne Kompensationsstrom erfolgen — wie dies z. B. für die Sulfidbestimmung vorgeschlagen wird — so ist dem Galvanometer ein weiterer Widerstand von etwa 1000Ω vorzuschalten. Als Elektrode dienen die Kombinationen Platin-Silberjodid für die Eisentitration, bzw. Platin-Silbersulfid für die Sulfidbestimmung. Die Platinelektrode besteht beide Male aus einem quadratischen Netz von etwa 20 mm Kantenlänge, das an einen in Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht angeschweißt ist. Die Silberjodidelektrode wird in der Weise hergestellt, daß man einen etwa $0,5 \text{ mm}$ starken Platindraht so in ein Glasrohr einschmelzt, daß er noch etwa 15 mm herausragt, dann in geschmolzenes Silberjodid taucht und die auf dem Draht haftende Silberjodidschicht unter Hin- und Herschwenken mit einer kleinen Gasflamme erhitzt, bis der Überzug gleichmäßig geworden ist. Die Behandlung kann nach kurzem Erkalten wiederholt werden, jedoch ist zu dickes Auftragen zu vermeiden. Zur Herstellung der Silbersulfidelektrode wird ein ebensolcher Platindraht zunächst elektrolytisch versilbert, dann durch anodische Behandlung in Ammoniumsulfidlösung mit einer Silbersulfidschicht überzogen (im einzelnen: 12 g reines Silbercyanid, das erforderlichenfalls aus Silbernitrat und Kaliumcyanid herzustellen ist, werden in etwa 200 ccm 6% iger Kaliumcyanidlösung gelöst, wonach auf 500 ccm aufzufüllen ist. Man elektrolysiert mit möglichst geringer Spannung unter Verwendung eines Feinsilberbleches als Anode, bis sich der Platindraht mit einer zusammenhängenden Silberschicht überzogen hat, spült ab, polt um und elektrolysiert unter Verwendung einer Platinspirale als Kathode mit verdünnter Ammoniumsulfidlösung bis zur gleichmäßigen und zusammenhängenden Schwärzung, die in etwa $3\text{--}4 \text{ Min.}$ erreicht ist). Sowohl die Silberjodid- als auch die Silbersulfidelektrode ist nach der angegebenen Behandlung gebrauchsfertig. — Um die Titrationsen unter Luftausschluß durchführen zu können, sind Elektroden, Bürettenhahn, Rührer, Ein- und Ableitungsrohr für ein Schutzgas (Kohlendioxyd) mit Hilfe von Gummistopfen durch eine mehrfach gebohrte Glasplatte geführt, die ihrerseits in geeigneter Weise leicht an den planparallel geschliffenen oberen Rand eines als Titrierbecher dienenden Jenaer Becherglases gepreßt ist¹⁾. — *Eisenbestimmung:* Die Titration erfolgt mittels Zinnchlorürlösung, deren Konzentration zweckmäßig so gewählt wird, daß 1 ccm Lösung gerade 10 mg Eisen anzeigt. $0,5 \text{ g}$ der Erzprobe werden in das Titriergefäß (Becherglas) eingewogen und mit 20 ccm Salzsäure ($D 1,19$) versetzt, worauf das Glas mit einem nicht zu knapp überstehenden Uhrglas bedeckt wird, das seinerseits bis zum Rand des Becherglases mit destilliertem Wasser gefüllt wird und so als Kühler das Wegdestillieren von Eisenchlorid verhindert. Man läßt die Erzprobe sich bei mäßiger Wärme lösen, spült das Wasser von dem Uhr-

¹⁾ Titrierbecher nach P. Klinger, E. Stengel und W. Koch, über deren Arbeit weiter unten berichtet wird.

glas in das Becherglas, verdünnt auf 30—40 *ccm*, versetzt mit 1 *ccm* Perhydrol, bedeckt nochmals mit dem Uhrglas, das man wiederum mit Wasser füllt, und läßt die Probe kochen, bis etwa $\frac{2}{3}$ des Wassers auf dem Uhrglas verdampft sind. Der Rest wird wie das erstemal in das Gefäß gegeben, die Flüssigkeit mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt, auf 70—80 *ccm* verdünnt und erhitzt, bis sich Blasen bilden. Das Becherglas wird dann an die plangeschliffene Glasplatte des Apparates angepreßt, der Kompensationsstrom (über dessen Ermittlung siehe weiter unten) eingeschaltet und die Flüssigkeit ohne Abfiltrieren eines etwaigen Rückstandes bei angestelltem Kohlendioxydstrom, anfangs rasch, später tropfenweise mit der Zinnchlorürlösung titriert, bis der Galvanometerzeiger den Nullpunkt unterschritten hat und etwa 10 Sek. unter diesem verweilt.

Die für ein bestimmtes Elektrodenpaar geltende und anzuwendende Kompensationsspannung ist vor Gebrauch ein für allemal folgendermaßen zu ermitteln: Man verdünnt 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) mit etwa 50 *ccm* Wasser¹⁾, erhitzt die Flüssigkeit in dem Titrierbecherglas bis zum beginnenden Sieden, bringt das Gefäß unter die Elektroden und stellt bei eingeschaltetem Kohlendioxydstrom den Schleifkontakt auf einen Galvanometeraus Schlag von etwa 3—6 mVolt ein. 1 Tropfen Zinnchlorürlösung läßt den Zeiger unter den Nullpunkt ausschlagen. Man gibt jetzt etwas EisenIII-chlorid zu und titriert mit Zinnchlorürlösung vorsichtig wieder bis zum Durchgang des Zeigers durch den Nullpunkt, wobei die Lösung farblos geworden sein muß. Zur Sicherheit wiederholt man dieses Pendeln um den Nullpunkt mehrmals und erhält dabei hinreichend genaue Einstellungswerte.

Für die fällungsanalytisch mit Plumbit durchgeführte *Sulfidtitration* bedient sich der Verfasser einer etwas anderen Meßtechnik, bei der, wie schon kurz erwähnt, ohne Kompensationsstrom abgelesen wird. Die Sulfidlösung wird auf 65° erwärmt²⁾, unter die Elektrode gestellt und bei eingeschaltetem Rührer mit der Plumbitlösung titriert, wobei man die Zulaufgeschwindigkeit dem mehr oder weniger hohen Sulfidgehalt anpaßt. Hat der Zeiger des Galvanometers, der sich z. B. anfangs am äußersten Punkt des Ausschlages befinden möge, die Skala erreicht, so titriert man mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 Tropfen je 3 Sek. Bei Annäherung an den Titrationsendpunkt werden mit jedem Plumbitzusatz die Zeigerausschläge zum Galvanometernullpunkt größer, bis zu derjenigen Reagensmenge, mit der der Äquivalenzpunkt überschritten wird. Beim nächsten Tropfen schnellt der Zeiger wieder in die Höhe. Dieser „Wendepunkt“ wird als hinreichend scharf bezeichnet, um auf 1 Tropfen genau titrieren zu können. Die erforderliche Plumbitlösung wird aus reinstem krystallisiertem Bleiacetat bereitet, das in Wasser gelöst, erwärmt, in möglichst raschem Guß mit reiner Natronlauge im Überschuß versetzt und bis zur Auflösung des Niederschlages weiter erwärmt wird. Zur Erzielung einer vollkommen klaren Lösung ist gegebenenfalls zu filtrieren.

¹⁾ Ungefähr den Verhältnissen bei der Titration entsprechend. —

²⁾ Der Verfasser beobachtet am Wendepunkt in der Wärme einen deutlicheren Ausschlag als in der Kälte.

Sulfidschwefelbestimmungen in gewöhnlichen Natriumsulfidlösungen (Vorversuche): In ein Titrierbecherglas von 250 *ccm* werden je nach Sulfidgehalt 50–80 *ccm* 5%ige Natronlauge und 10 *ccm* 15%ige Natriumacetatlösung vorgelegt. Zu der auf 65° erwärmten Mischung wird die Analysenlösung gegeben; alsdann wird bis zum Wendepunkt titriert. Die vom Verfasser mitgeteilten Belegzahlen (Schwefelgehalten von 0,001–0,01 *g* je Kubikzentimeter titrierter Sulfidlösung entsprechend) lassen gegenüber jodometrisch ermittelten Gehaltswerten Defizite bis zu etwa 20% erkennen, die auf die Gegenwart von — nicht mit Plumbit reagierendem — Thiosulfat als Verunreinigung zurückgeführt werden (naheliegend und von Interesse wären demgemäß Messungen an thiosulfatfreien Sulfidlösungen. R. Kl.). Schwefel in Roheisen, Guß und Stahl wird mittels Salzsäure (D 1,19) als Schwefelwasserstoff ausgetrieben, in Natronlauge absorbiert und mit Plumbitlösung titriert. Im einzelnen ist noch zu bemerken: Die Austreibung des Schwefels soll in $1\frac{1}{2}$ – $\frac{3}{4}$ Stde. beendet sein. Als Vorlage dient ein Reagensglas von etwa 20 *cm* Höhe und 3 *cm* Durchmesser, das mit 50 *ccm* 5%iger Natronlauge beschickt ist. Der Flüssigkeitsinhalt wird nach der Absorption in ein 250 *ccm*-Titrierbecherglas gespült, mit etwa 10 *ccm* 15%iger Natriumacetatlösung versetzt, auf 65° erwärmt und, wegen der hier geringen Schwefelgehalte, mit schwacher Plumbitlösung titriert. Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre ist vorteilhaft, aber nicht unbedingt notwendig. Zur Auswertung empfiehlt der Verfasser ohnehin, eine empirische Eichkurve zu verwenden, deren Werte von den stöchiometrischen Sollwerten um nicht zu vernachlässigende, aber bei bestimmter Arbeitsweise ziemlich konstante Beträge abweichen, die wiederum durch teilweise Oxydation des Sulfids bedingt sind. Belegzahlen von 7 Eisen- und Stahlproben mit einem Schwefelgehalt von 0,012–0,125% zeigen Abweichungen von höchstens 0,004% (diesen Maximalbetrag nur beim Höchstgehalt von 0,125%). Schwefel in Erzen wird nach Mischen des Analysengutes mit Eisenpulver und Glühen unter Luftabschluß¹⁾ ebenfalls durch Austreiben des Schwefelwasserstoffs aus der reduzierten Probe, Absorption in Natronlauge und Titration mit Plumbit bestimmt: 0,5 *g* Erz werden mit 3 *g* reinstem Eisenpulver innig vermischt; die Mischung wird in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas von etwa 40 *mm* Höhe und 15 *mm* lichter Weite, mit 0,5 *g* Eisenpulver bedeckt, bei dunkler Rotglut unter Luftabschluß 10–20 Min. lang aufgeschlossen. Das wieder abgekühlte Röhrchen wird in einen trockenen 250 *ccm*-Kolben gebracht, der mit zwei als Vorlage dienenden Reagensgläsern in Verbindung steht, wie sie für die Schwefelbestimmung in Eisen beschrieben wurden. Auch hier dient als Vorlageflüssigkeit 5%ige Natronlauge — und zwar je 40 *ccm* —, zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs Salzsäure (D 1,19), die etwa 4% Zinnchlorür enthält und erst zugegeben werden darf, nachdem durch Einleiten von Wasserstoff die Luft aus der Apparatur verdrängt ist. Der Inhalt der Reagensgläser wird, wie bei der Schwefelbestimmung in Eisen

¹⁾ In Anlehnung an eine Vorschrift von F. P. Treadwell, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 24, 1937 (1891):

beschrieben, in einen Titrierbecher gespült und nach Zusatz von 10–15 ccm 15%iger Natriumacetatlösung bei 65–70° und kräftigem mechanischen Rühren mit Plumbit titriert. Die Berechnung folgt hier der Theorie. Drei Belegzahlen: Potentiometrisch wurden gefunden 30,60; 46,40; 18,40% Schwefel statt 30,52; 46,30; 18,50% nach dem Aufschlußverfahren.

Ein potentiometrisches Verfahren zur Einzelbestimmung von Wolframat und Chromat durch Titration mittels Bariumchlorids ist vor einigen Jahren von H. Brintzinger und E. Jahn¹⁾ angegeben worden. Es sei kurz daran erinnert, daß hierbei als Indikatorelektrode ein Wolframdraht bzw. ein verchromter Stahldraht Verwendung findet. In einer ergänzenden Mitteilung²⁾ stellen die Verfasser fest, daß auch die

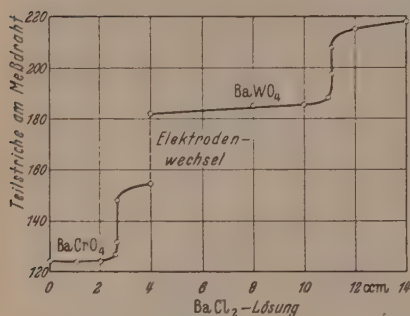


Abb. 21.

Titrationsskurve bei Elektrodenwechsel.

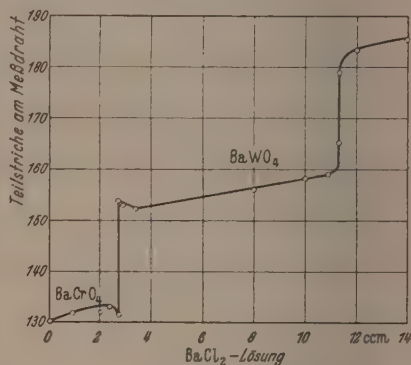


Abb. 22.

Titrationsskurve bei gleichzeitiger Anwendung einer Chrom- und einer Wolframelektrode.

Trennung von Wolframat und Chromat auf diesem potentiometrischen Wege durchführbar ist, eine Möglichkeit, der besonders für die Analyse von Chrom-Wolframstählen praktische Bedeutung zukommt. Es kann dabei entweder in der Weise verfahren werden, daß die zur Anzeige der Reaktion $\text{Ba}^{++} + \text{CrO}_4^{--} = \text{BaCrO}_4$ dienende Chromelektrode nach dem ersten Potentialsprung gegen einen Wolframdraht ausgetauscht wird, der seinerseits auf die Reaktion $\text{Ba}^{++} + \text{WO}_4^{--} = \text{BaWO}_4$ anspricht und mit dem die Titration bis zum zweiten Sprung fortgesetzt wird. Eine so aufgenommene Potentialkurve ist in Abb. 21 wiedergegeben. Noch bequemer ist die Möglichkeit, beide Elektroden gleichzeitig in die Flüssigkeit eintauchen zu lassen (Potentialkurve Abb. 22). Günstige Meßtemperatur ist 80 oder 85°, wobei für eine scharfe Potentialeinstellung gute Temperaturkonstanz erforderlich ist. Als Chromelektrode

¹⁾ Diese Ztschrft. **94**, 396 (1933). Einen abweichenden Standpunkt in der theoretischen Erklärung der Titrationsvorgänge nehmen Erich Müller und K. Mehlhorn ein, diese Ztschrft. **96**, 173 (1934). — ²⁾ Angew. Chem. **47**, 456 (1934).

eignen sich entweder mattverchromte oder nach einem Siemens und Halske-Verfahren schwarzverchromte Stahldrähte; die Wolframdrahtelektrode ist zweckmäßig vor Gebrauch schwach auszuglühen. *Arbeitsvorschrift für Chrom-Wolframstähle:* Die Lösung der Stahlprobe in Salzsäure + Wasserstoffsuperoxyd oder in Königswasser wird eingeeengt, um die Säuremenge zu verringern, und nach dem Erkalten mit-samt den in der Flüssigkeit gegebenenfalls vorhandenen Flocken von Wolfram- oder Kieselsäure zu einer Mischung von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gegeben. Der Niederschlag (Eisen, Mangan + Kieselsäure) wird abfiltriert, ausgewaschen, wieder gelöst und erneut mit Ammoniak + Wasserstoffsuperoxyd gefällt, wodurch die letzten noch zurückgehaltenen Chromat- oder Wolframatspuren in Lösung gehen. Die vereinigten, Chromat und Wolframat enthaltenden Filtrate werden zur Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds und zum Vertreiben des Ammoniaküberschusses kurz erhitzt, im Meßkolben zur Marke aufgefüllt und aliquote Teile davon, wie oben angegeben, titriert, wobei es vorteilhaft ist, die Flüssigkeit vor dem Titrieren mit einigen Kubikzentimetern Alkohol zu versetzen.

Das Problem der direkten potentiometrischen Bestimmung des Molybdäns und Titans im Stahl, in Ferrolegierungen, Schlacken und Erzen in Gegenwart des Eisens und anderer Begleitmetalle behandelt in eingehender Darstellung eine Arbeit von P. Klinger, E. Stengel und W. Koch¹⁾. Nach ausführlicher Erörterung der seither vorgeschlagenen oxydimetrischen, reduktimetrischen und fällungsanalytischen Titrationsverfahren, deren Wiedergabe im einzelnen den Rahmen eines Fortschrittsberichtes überschreiten würde, empfehlen die Verfasser, die Molybdänbestimmung durch Oxydation des dreiwertigen Molybdäns zur fünfwertigen Stufe durchzuführen. Es ist dies ein Vorgang, der sich in salzsaurer Lösung (1:1) auch in Gegenwart großer Mengen von Fremdsalzen potentiometrisch gut verfolgen läßt und bei dem sowohl zu Beginn als auch am Endpunkt der Molybdänoxydation deutliche Potentialsprünge auftreten. Die vorangehende Reduktion zur dreiwertigen Stufe ist mit Zink und Chromchlorür in salzsaurer Lösung durchzuführen. Auf dieselbe Weise läßt sich auch Titan durch Reduktion zur dreiwertigen Stufe und anschließendes Zurückoxydieren zu vierwertigem Titan bestimmen.

Vorversuche an reinen Lösungen lassen eine Reihe grundsätzlich wichtiger Einzelheiten erkennen: 1. Nur in salzsaurer Lösung zeigt der Potentialverlauf der Molybdänoxydation den erwähnten scharfen Sprung bei Erreichen des fünfwertigen Zustandes²⁾; titriert man in schwefelsaurer Lösung, so wird [nach Angaben anderer Verfasser³⁾] erst bei der

¹⁾ Techn. Mitt. Krupp 3, 41 (1935) u. Arch. f. Eisenhüttenwesen 8, 433 (1935); vgl. auch diese Ztschrft. 104, 8 (1936). ²⁾ Hiermit übereinstimmend: B. Stehlik, vgl. diese Ztschrft. 95, 56 (1933), der jedoch vom MoV-Sprung ausgehend zur sechswertigen Stufe oxydiert. ³⁾ Erich Müller, vgl. diese Ztschrft. 75, 413 (1928); H. Brintzinger und F. Oschatz, vgl. diese Ztschrft. 75, 415 (1928).

sechswertigen Stufe ein Sprung erhalten. Als Oxydationsmittel eignen sich Permanganat, Chromat und Molybdat, von denen wiederum Chromat am günstigsten erscheint. Zweckmäßig ist eine Titriertemperatur von 80°. Das Umschlagspotential, das den fünfwertigen Zustand (Endpunkt) anzeigt, beträgt für salzsaure Lösung (1:1) und 80° und bei Verwendung einer gesättigten Kalomelelektrode -0.132 Volt, das Potential des dreiwertigen Molybdäns, das dem Oxydationsbeginn entspricht -0.110 Volt. 2. Von wesentlicher Bedeutung ist die der Titration vorausgehende Überführung des Molybdäns in den dreiwertigen Zustand. Die große Luftempfindlichkeit dreiwertiger Molybdänverbindungen erfordert für Reduktion und Titration eine dem Spezialzweck angepaßte besondere Apparatur. Die Verfasser entwickeln und verwenden einen Titrierbecher mit aufgeschliffener Glasplatte als Abschluß, wie er in ähnlicher Form von E. Feil¹⁾ übernommen und bereits in vorstehendem Bericht über die Feilsche Arbeit kurz beschrieben worden ist. Schon während der Reduktion, die in dem gleichen Gefäß vorgenommen oder zumindest zu Ende geführt wird, ist für Luftabschluß zu sorgen und ein kräftiger, mit Pyrogallolösung gewaschener Stickstoffstrom über die zu titrierende Lösung zu leiten. Eine vollständige Reduktion konnte von Klinger, Stengel und Koch nicht mit Zink allein²⁾, sondern erst durch Zusatz von Chromchlorür im Überschuß erzielt werden. Dies wurde daran erkannt, daß einer bereits mit Zink reduzierten Lösung mindestens noch mehrere Tropfen Chromchlorürlösung zugesetzt werden mußten, ehe der Potentialsprung der dreiwertigen Stufe erreicht war. Die Reduktion konnte demgemäß auch mit Chromchlorür allein durchgeführt werden. Da jedoch bei Anwesenheit von Zinksalzen eine bessere Potentialeinstellung zu beobachten war, empfehlen die Verfasser, die Titrierlösung mit 5–8 g Zink vorzureduzieren und die Reduktion mit Chromchlorür nur zu beenden³⁾. 3. Von Fremdmetallen übt die Gegenwart von Eisen auf den Potentialverlauf der Molybdänoxydation im allgemeinen keinen nachteiligen Einfluß aus, vorausgesetzt, daß keine zu großen Mengen Molybdän neben gleichfalls größeren Mengen Eisen vorliegen. Es ist deshalb zu beachten, daß in der Lösung nicht mehr als 50 mg Molybdän enthalten sind, eine Bedingung, deren Einhaltung kaum Schwierigkeiten bereiten dürfte. Auch die Anwesenheit von Mangan, Nickel, Chrom, Kobalt, Aluminium und Zirkon (Stahllegierungsbestandteile!), und zwar in Mengen von jeweils 500 mg neben einem Gemisch von 24 mg Molybdän + 500 mg Eisen beeinträchtigt das Analysenergebnis nicht. Kupfer wird bei der anfänglichen Reduktion mit Zink als Metall-

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Im Gegensatz hierzu Erich Müller, a. a. O., sowie Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 172 (1932). — ³⁾ Die Chromchlorürlösung ist zweckmäßig durch Übergießen von 20 g arsenfreiem Chrommetall mit 200 ccm heißer Salzsäure (1:1) und Übersichten mit einer 2 cm hohen Petroleumschicht herzustellen. Sobald das Chrom vollständig in Lösung gegangen ist, pipettiert man unter Petroleum ab und gibt zur Herstellung der Gebrauchslösung den Pipetteninhalt zu der erforderlichen Menge gasfreien Wassers, das gleichfalls mit Petroleum übersichtet ist.

schwamm gefällt: es kann vor Zugabe des Chromchlorürs leicht abfiltriert werden, so daß das Titrationsverfahren auch auf hoch kupferhaltiges Material anwendbar ist. Vanadin beeinflusst die Feststellung des Beginnes der Molybdäntitration nicht, jedoch ist im weiteren Verlauf der Oxydation mit steigendem Vanadiningehalt der Lösung eine immer schleppendere Potentialeinstellung zu beobachten, so daß eine Titration bei höherem Vanadiningehalt erheblich längere Zeit erfordern kann. Immerhin ist der Endpunkt selbst bei Anwesenheit von 125 *mg* Vanadin neben 24 *mg* Molybdän — 1 *g* Eisen noch einwandfrei zu erfassen: andererseits ist bei Vanadiningehalten unter 20 *mg* kein störender Einfluß auf die Potentialeinstellung mehr zu bemerken. Wolfram wird von Chromchlorür reduziert und von der Chromatlösung während der Molybdäntitration teilweise mitoxidiert, würde also insofern störend wirken. Da es jedoch bei der oxydativen Auflösung einer Stahlprobe ohnehin als Wolframsäure abgeschieden wird, kann sein Einfluß in diesem Zusammenhang außer Betracht bleiben. 4. Titan verhält sich bei der Reduktion und bei der Rückoxydation mit Chromat dem Molybdän völlig gleich, d. h. es läßt sich für sich allein und auch in Gegenwart der beim Molybdän besprochenen Begleitmetalle zuverlässig und mit ausgezeichneter Genauigkeit titrieren, und auch die Umschlagspotentiale sind denen des Molybdäns sehr ähnlich (— 0,125 bzw. — 0,110 Volt für TitanIII und TitanIV). Gleichzeitig anwesendes Molybdän und Titan werden infolgedessen gemeinsam titriert und erscheinen, da Molybdän- und Titanfaktor des Chromats zufällig übereinstimmen, in Prozentzahlen ausgedrückt, stets als Summe beider Einzelmetalle. Ob überhaupt Titan anwesend ist, kann z. B. sehr empfindlich mit Hilfe von Chromotropsäure festgestellt werden¹⁾. Ermittelt man bei Gegenwart von Molybdän den Titangehalt auf colorimetrischem oder gravimetrischem Wege, so ergibt sich der Molybdängehalt als Differenz aus Titrations- und Titanwert. 5. Säuren, die zum Lösen der Stahlprobe erforderlich werden können, wie Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure (10 *ccm*), Phosphorsäure (10 *ccm*), Salpetersäure (5 *ccm*), Flußsäure (3 *ccm*), Kaliumbisulfat (2 *g*), beeinflussen die Titration nicht.

Arbeitsvorschriften: a) *Potentiometrische Molybdänbestimmung im Stahl.* Die eingewogene Stahlmenge (bei Molybdängehalten unter 0,5% 1,5 *g*, bei 0,5–5% 1 *g*, bei über 5% der Bedingung entsprechend, daß die Lösung nicht mehr als 50 *mg* Molybdän enthalten soll) wird in einem Erlenmeyerkolben von 500 *ccm* mit 100 *ccm* Salzsäure (1:1) siedend gelöst und, falls die Lösung vollständig ist, mit 15%igem Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Ist die Lösung nicht vollständig, wie dies bei sehr hohem Kohlenstoffgehalt der Fall sein kann, wird mit 5 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) und 10 *ccm* Phosphorsäure eingedampft und mit 30 *ccm* Salzsäure (D 1,19) aufgenommen. (Bei Einschluß kleiner Stahlmengen in Kieselsäure ist Zusatz einiger Tropfen Flußsäure zu

¹⁾ O. Hauser und A. Lewite, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 45, 2480 (1912); N. A. Tananajew und G. A. Pantschenko, vgl. diese Zeitschrift, 69, 245 (1926).

empfehlen.) Die so erhaltene oxydierte Lösung darf außer geringen Mengen Kieselsäure keine Rückstände mehr enthalten. Sie wird auf 30 *ccm* eingengt, im gleichen Kolben mit 5–8 *g* grobgranuliertem Zink vorreduziert (der Kolben ist hierbei mit einem Glasaufsatz zu bedecken), nach dem Verschwinden der gelblichen Eisenfarbe mit 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt, mit wenig Wasser verdünnt und filtriert. Das Filter wird mehrmals mit Salzsäure (1:1) gewaschen, das Filtrat in einem 400 *ccm*-Titrierbecher aufgefangen, mit Wasser auf 250 *ccm* aufgefüllt, auf 80° erhitzt und das Gefäß sodann unter der Apparatur befestigt. Nach dem Anstellen des Stickstoffstromes wird die Lösung mit Chromchlorür versetzt, bis das Potential gegen die gesättigte Kaliumchloridlösung-Kalomelektrode mindestens den Wert – 0,180 Volt erreicht hat, und anschließend mit Kaliumchromatlösung titriert. — *b) Die potentiometrische Titanbestimmung im Stahl* ist die gleiche wie für Molybdän beschrieben. Wegen der großen Beständigkeit des Titancarbidts muß hier die Stahllösung stets mit Salpetersäure oxydiert werden, selbst wenn in der Flüssigkeit kein Rückstand mehr zu beobachten ist. Daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Molybdän und Titan stets nur die Summe beider titriert wird, ist bereits oben gesagt worden. — *c) Molybdänbestimmung im Ferromolybdän.* 1 *g* des feingepulverten Probegutes wird mit 100 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Brom übergossen und unter häufigem Schütteln $\frac{1}{4}$ Stde. lang in der Kälte stehen gelassen. Darauf wird ein wenig erwärmt, die Lösung mit 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt und zum Vertreiben der Bromdämpfe gekocht. Die klare Lösung wird in einen 250 *ccm*-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. 20 *ccm* dieser Lösung werden in einem Erlenmeyerkolben nach Zusatz von 30 *ccm* Salzsäure (D 1,19) mit 5–8 *g* Zink reduziert und dann mit weiteren 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt, worauf die gesamte Flüssigkeit unter Nachwaschen mit Schwefelsäure (1:6) in einen Titrierbecher übergespült, in diesem auf 250 *ccm* verdünnt und auf 80–90° erhitzt wird. Das Austreiben der Luft mittels Stickstoffs, die Vervollständigung der Reduktion mit Chromchlorürlösung und die anschließende oxydimetrische Titration verlaufen in der gleichen Weise wie unter *a)* für Stahl angegeben. — *d) Zur Titanbestimmung im Ferrotitan* werden zweckmäßig nur 0,5 *g* der feingepulverten Probe mit 100 *ccm* Brom zersetzt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. wird die Lösung mit 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) versetzt und zum Vertreiben des Broms gekocht. Ausgefallene Kieselsäure und geringe Mengen unzersetzten Probegutes werden abfiltriert; das Filtrat wird in einem 250 *ccm*-Meßkolben aufgefangen. Das Filter wird nach zweimaligem Auswaschen mit Salzsäure (1:1) im Platintiegel verascht, der Rückstand mit wenig Schwefelsäure (1:4) angefeuchtet, mit 5 *ccm* Flußsäure zur Trockne abgeraucht, der nunmehr verbleibende Rückstand mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen, in Wasser gelöst und diese Lösung mit dem ursprünglichen Filtrat vereinigt. Nach dem Auffüllen zur Marke werden 50 *ccm* der Lösung mit 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht und mit 5–8 *g* Zink reduziert. Nach Zusatz weiterer 100 *ccm* Salzsäure wird die Lösung in einen Titrierbecher übergespült und

in üblicher Weise weiter behandelt. — *e)* Bei Anwesenheit von Wolfram ist dessen vollständige Abscheidung vor der Reduktion mit Zink erforderlich: Man löst das Doppelte der sonst üblichen Einwage in 100 *ccm* Salzsäure (D 1,19), versetzt bei 90° mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure und hält die Flüssigkeit bei bedecktem Kolben und unter häufigem Schütteln $\frac{1}{2}$ Stde. lang auf dieser Temperatur. Nach Zugabe von 50 *ccm* Wasser wird die Flüssigkeit unter kräftigem Schütteln bei offenem Kolben nochmals $\frac{1}{2}$ Stde. auf 90° gehalten. Nun wird die Lösung mit der Wolframsäure in einen 200 *ccm*-Meßkolben gespült, zur Marke aufgefüllt und durch ein doppeltes Filter filtriert. 100 *ccm* des Filtrats werden mit 10 *ccm* Phosphorsäure zur Trockne gedampft, mit 30 *ccm* Salzsäure (D 1,19) aufgenommen und in üblicher Weise weiterbehandelt. — *f)* Die Titration des Molybdäns und Titans in Schlacken und Erzen muß unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen Zusammensetzung erfolgen. Auch hier gestattet das potentiometrische Verfahren, ohne vorausgehende chemische Trennung eine gute Genauigkeit zu erreichen. Calcium- und Magnesiumsalze beeinflussen den Titrationsverlauf nicht.

Als Anhalt über die Genauigkeit des Verfahrens kann nach den Belegzahlen der Verfasser etwa folgendes gesagt werden. Bei bekannten Molybdänmengen wurden im Verbrauch der Chromatlösung gegenüber dem Sollwert in keinem Fall Schwankungen über $\pm 0,1$ *ccm* beobachtet. Bei Molybdänstählen betrugen normalerweise die Abweichungen der Molybdänwerte im Vergleich mit gravimetrischen Bestimmungen wenige Hundertstel Prozent (bei Mo-Gehalten etwa zwischen 0,2 und 2,5%), wobei überdies zu berücksichtigen ist, daß wegen des Wegfallens jeder chemischen Trennung die potentiometrische Analyse an Sicherheit den gewichtsanalytischen Verfahren überlegen erscheint. Für die Genauigkeit der Titrationen gilt das gleiche wie für Molybdän. Molybdän- und Titanwerte in Ferro-Molybdän bzw. Ferro-Titan dürften auf etwa 0,2–0,3% zuverlässig sein.

In Fortführung einer Reihe von früheren Arbeiten über die Anwendung der potentiometrischen Maßanalyse im Eisenhüttenlaboratorium¹⁾ geben P. Dickens und G. Maaßen²⁾ nunmehr ein Verfahren zur Bestimmung von Kobalt und Mangan mit Kaliumferricyanid an. Der Methode liegt die Beobachtung zugrunde, daß Kobalt in ammoniakalischer, Citrat (als Komplexbildner) enthaltender Lösung mit Ferricyanid — ebenso umgekehrt Ferricyanid mit Kobalt — oxydimetrisch nach der Gleichung $\text{Co}^{++} - \text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-} = \text{Co}^{3+} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ zuverlässig bestimmt werden kann. Nickel ist ohne Einfluß. Eisen, Chrom und Vanadin erfordern bestimmte Arbeitsbedingungen, auf die weiter unten eingegangen wird. Mangan wird mittitriert, so daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kobalt und Mangan die Summe beider Metalle erfaßt wird. Zur Potentialanzeige dient den Verfassern eine Platin-Indikatorelektrode; Meßschaltung ist die übliche

¹⁾ Vgl. diese Ztschrift. 99, 142, 291 (1934). — ²⁾ Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. Eisenforschg. 17, 191 (1935); Arch. f. Eisenhüttenwesen 9, 487 (1935).

Kompensationsanordnung, und zwar in der Ausführung nach P. Dickens¹⁾. Ein Luftabschluß ist nicht erforderlich, falls die Temperatur der zu titrierenden ammoniakalischen KobaltII-Lösung 20–25° nicht übersteigt.

Arbeitsvorschriften: a) *Die Bestimmung von Kobalt in reiner Lösung* ist in folgender Weise durchzuführen: Die Kobaltlösung wird mit 40 ccm Citronensäurelösung (500 g/1000 ccm Wasser) versetzt, auf 200 ccm verdünnt und mit Ammoniak so weit abgestumpft, daß die Lösung, die sich durch die Neutralisation erwärmt, neutral oder höchstens eben noch sauer ist. Man läßt abkühlen, setzt weitere 60 ccm Ammoniak²⁾ zu und titriert mit Kaliumferrieyanid bis zum Sprung. In der Potentialeinstellung günstiger erscheint den Verfassern die Titration in umgekehrter Richtung (Ferrieyanid mit Kobalt). Hier genügen ammoniumchloridhaltige Lösungen; der Zusatz von Citronensäure kann unterbleiben. Die Ferrieyanidlösung wird mit einer Lösung von 10 g Ammoniumchlorid und mit 10 ccm Ammoniak versetzt, auf etwa 200 ccm verdünnt und mit Kobaltnitratlösung bis zum Sprung titriert. Die gute Potentialeinstellung in der letztgenannten Titrationsrichtung läßt es angebracht erscheinen, die Kobalttitration, statt direkt, durch Zugabe eines am Potential der Lösung erkennbaren Überschusses an Ferrieyanid und anschließendes Zurücktitrieren mit eingestellter Kobaltlösung durchzuführen. — b) *Die Bestimmung von Kobalt neben dreiwertigem Eisen* erfordert eine besonders hohe Konzentration an Citronensäure, da andernfalls Minderwerte gefunden werden. Außerdem muß in diesem Fall ganz besonders beachtet werden, daß die Temperatur bei der Neutralisation nicht über 20–25° steigt. Die saure Lösung ist deshalb vor der Zugabe der Citronensäure in der Hitze so weit wie möglich mit Ammoniak abzustumpfen, darauf abzukühlen und in einem Guß mit 100 ccm Ammoniumcitratlösung (30 g Citronensäure/60 ccm Wasser + 40 ccm Ammoniak) zu versetzen. Sie ist nun schwach sauer und vorübergehend tiefrot gefärbt, schlägt aber bald nach Gelbgrün um. Diese Lösung kann ohne Gefahr einer stärkeren Erwärmung zum Titrieren mit weiteren 60 ccm Ammoniak versetzt werden. — c) *Nickel* beeinflusst weder die Potentialeinstellung noch den Potentialsprung noch den Verbrauch von Ferrieyankalium, so daß die Methode auch zur Bestimmung kleinster Kobaltmengen in Nickelsalzen (z. B. 0,1 mg Kobalt in 10 g Nickelsulfat) sehr geeignet ist. — d) *Zur Kobalttitration in Gegenwart von Chrom* muß das letztere in dreiwertiger Form vorliegen, die in der Kälte und in ammoniakalischer Lösung von Ferrieyanid nicht angegriffen wird. Chrom als Chromat würde in ammoniakalischer Lösung auf KobaltII-salz oxydierend einwirken. — e) *Vanadin* in niederen Oxydationsstufen (wie sie nach dem Lösen vanadinhaltiger Stähle in den üblichen Säuren vorliegen) wird durch Kaliumferrieyanid mitoxydiert, so daß die Titration des Kobalts gestört wird. Es ist deshalb erforderlich, das Vanadin als Vanadat in Lösung zu

¹⁾ Chem. Fabrik 4, 145 (1931); vgl. diese Ztschrft. 89, 283 (1932). — P. Dickens und G. Thanheiser, vgl. diese Ztschrft. 99, 291 (1934). —

²⁾ Bei dieser wie bei den folgenden Vorschriften ist aus der Originalarbeit über die Ammoniakkonzentration nichts zu entnehmen. R. Kl.

haben, das als solches in der Kälte ohne Einfluß auf den Titrationswert ist. Da es jedoch auch bereits in der Kälte von Citronensäure reduziert wird, ist es notwendig, die Lösung sofort nach dem Citronensäurezusatz ammoniakalisch zu machen. — *f) Gleichzeitig Chrom und Vanadin enthaltende Stahllösungen*, in denen das Chrom als ChromIII-salz, das Vanadin als Vanadylverbindung vorliegt, sind in folgender Weise zu behandeln: Man oxydiert durch Erhitzen mit Persulfat zu Chromat und Vanadat und versetzt die oxydierte Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, wodurch sich vorübergehend Perchrom- und Pervanadinsäure bilden. Schon in der Kälte zerfällt die erstere unter Bildung von ChromIII-salz; Pervanadinsäure zerfällt in der Wärme gleichfalls schnell, jedoch unter Bildung von Vanadat, so daß nun beide Elemente in der nach *d* und *e* erforderlichen Wertigkeit vorliegen. Der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd ist durch 3–5 Min. langes Kochen zu zerstören. Eine Reduktion des Vanadats beim Neutralisieren der Lösung wird vermieden, wenn die gekühlte, schwach saure Kobalt-Eisenlösung auf etwa 200 *ccm* verdünnt und unter Rühren langsam zu einer gekühlten Lösung von 30 g Citronensäure — 120 *ccm* Ammoniak gegeben wird. Das Kobalt wird indirekt bestimmt, wobei der Überschuß an Ferricyanid zweckmäßig nicht zu groß bemessen wird. Die ungefähre Fehlerbreite der Bestimmungen beträgt nach Analysenzahlen der Verfasser bei Kobaltgehalten etwa zwischen 0,5 und 6% nicht mehr als $\pm 0,02\%$, selbst in Gegenwart von zusätzlichem Kupfer, Molybdän und Wolfram.

Mangan, gleichfalls ein Legierungsbestandteil der Stähle, stört die vorstehend beschriebene Kobalttitration sowohl als ManganII-salz als auch als Permanganat. Da eine wirklich befriedigende Abscheidung des Mangans nach dem Persulfatverfahren nicht zu erzielen war, entwickeln Dickens und Maaßen eine Vorschrift, nach der wenigstens die Summe Kobalt + Mangan in Gegenwart von Eisen und der übrigen Stahllegierungsbestandteile zuverlässig ermittelt werden kann. Da das Mangan ohnehin in jedem Stahl nach schnellen und genauen Verfahren bestimmt wird, ergibt sich aus der Differenz die Menge an Kobalt. In reinen Kobalt-Manganlösungen zeigt der Potentialsprung einwandfrei das Ende der gemeinsamen Oxydation des Kobalts zu CoIII, des Mangans zu MnIII an; eine Summenbestimmung der beiden Metalle stößt daher hier auf keine Schwierigkeiten. Viel verwickelter gestalten sich die Verhältnisse bei Gegenwart von Eisen und Chrom, oder gar, falls überdies Vanadin zugegen ist. Der Einfluß der genannten Metalle auf den Titrationsverlauf ist von den Verfassern eingehend untersucht und in der Originalarbeit ausführlich erörtert worden. Auf Einzelheiten sei an dieser Stelle nicht eingegangen. Als endgültige *Arbeitsvorschrift für die Summe Mangan — Kobalt in Stählen* (die also auch in Gegenwart von Chrom, Nickel und Vanadin anwendbar ist) ergibt sich die folgende: 0,5–2 g Stahl werden in einer Porzellanschale in möglichst wenig Salzsäure (1:1) gelöst. Nach dem Lösen oxydiert man mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure, versetzt sofort mit 40–50 *ccm* 15%iger Perchlorsäure, dampft ein und läßt einige Zeit stark rauchen. Die Lösung wird nun mit Wasser auf etwa 200 *ccm* ver-

dünnt, gekühlt und ohne Abtrennung etwa vorhandener Wolframsäure langsam unter Rühren in einen Titrierbecher gegeben, der 100 *ccm* Ammoniumcitratlösung¹⁾, 80 *ccm* Ammoniak und gegen Kobaltlösung eingestellte, etwa 1%ige Kaliumferricyanidlösung im Überschuß enthält. Der Ferricyanidüberschuß wird wieder, wie oben, am Potential der Lösung kontrolliert, das einen bestimmten Grenzwert nicht überschreiten darf. (Enthält die Stahllösung mehr als 100 *mg* Kobalt, wird zur Bestimmung nicht die ganze Lösungsmenge, sondern nach entsprechendem Auffüllen nur ein aliquoter Teil verwendet.) Der Überschuß an Ferricyanid ist in üblicher Weise mit eingestellter Kobaltnitratlösung bis zum Sprung zurückzutitrieren. Beleganalysen verschiedenartiger Stahlproben lassen für die durch Abzug des Mangans sich ergebenden Kobalt-Einzelwerte eine sehr gute Genauigkeit erkennen. Bei Kobaltgehalten bis zu 10% ist nur mit einer Unsicherheit von weniger als 0,1% zu rechnen. — In kobaltfreien Stählen können nach dem gleichen Verfahren Manganbestimmungen durchgeführt werden, für deren Genauigkeit Entsprechendes gilt. Als Vorteil verdient das Wegfallen jeder vorherigen Trennung hervorgehoben zu werden.

Zur potentiometrischen Bestimmung von Mangan, Chrom und Vanadin in legierten Stählen schlägt N. J. Chlopin²⁾ folgenden grundsätzlichen Weg vor: Die Lösung der Probe in Schwefelsäure wird zuerst mit Salpetersäure, dann mit Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von Silbernitrat als Katalysator oxydiert, wobei die genannten Elemente in Mangan-, Chrom- und Vanadinsäure übergehen. Mangan läßt sich in schwach saurer Lösung potentiometrisch mit arseniger Säure titrieren. Der Persulfatüberschuß wird durch Kochen zerstört. Chrom und Vanadin werden als Summe — ebenfalls potentiometrisch — mit EisenII-sulfat bestimmt, das reduzierte Vanadin wird mit Permanganat oxydiert, der Überschuß an letzterem mit Oxalsäure zerstört und nun das fünfwertige Vanadin allein wiederum potentiometrisch mit EisenII-sulfat titriert.

Für Schnellbestimmungen von Chrom und Eisen in Ferrochrom empfiehlt derselbe Verfasser³⁾ die folgende Arbeitsweise: 0,2 *g* feingepulvertes Ferrochrom werden unter Schütteln mit 100 *ccm* kaltem Wasser übergossen, dem man hiernach vorsichtig 40 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) zufügt. Man erwärmt bis zur Auflösung⁴⁾, kühlt die Flüssigkeit ab, gibt 50 *ccm* kaltes Wasser und 5 *ccm* Phosphorsäure (D 1,1) zu und titriert das Eisen mit Bichromatlösung. — Zur Chrombestimmung wird zunächst in gleicher Weise verfahren, jedoch wird nach der Auflösung des Ferrochroms mit Salpetersäure (D 1,4) angesäuert, die Lösung zur Entfernung der Stickoxyde gekocht, abgekühlt, mit 150 *ccm* Wasser, 20 *ccm* 1,7%iger Silbernitratlösung und 1 Tropfen Reinhardt Mischung

¹⁾ 2 *kg* Citronensäure werden in 4000 *ccm* Wasser gelöst; die Lösung wird mit 2700 *ccm* Ammoniak (D 0,91) neutralisiert. — ²⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 939 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 632 (1937). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 580 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 3784 (1937). — ⁴⁾ Zu starkes Eindunsten der Flüssigkeit (auf unter 100 *ccm*) ist wegen der Möglichkeit einer Krystallausscheidung zu vermeiden.

versetzt und auf 70—80° erwärmt. Nach Zugabe von 6—8 g Ammoniumpersulfat wird 20 Min. gekocht. Der Überschuß an Persulfat wird zerstört, das entstandene Chromat in üblicher Weise mit einer Lösung von Mohrschem Salz titriert.

Ein drittes hüttenanalytisches Verfahren desselben Verfassers¹⁾ betrifft die potentiometrische Schnellbestimmung des Mangans im Wolframstahl. Einzelheiten mögen aus der in dieser Zeitschrift erschienenen Originalarbeit ersehen werden. R. Klockmann.

Harze und Harzsäuren. Bei einer genau arbeitenden Schnellmethode zur Harzbestimmung in sulfonierten Ölen nach W. Riess²⁾ werden 3 g der Probe in einem 100 ccm fassenden Becherglas (hohe Form) 3mal mit wenig Methanol abgedampft; anschließend fügt man ein Gemisch von 30 ccm Methanol und 5 ccm konz. Schwefelsäure zu und erhitzt das Ganze 5 Min. lang zum schwachen Sieden. Nach raschem Abkühlen wird das Gemisch mit Äther und gesättigter Kochsalzlösung in einen Scheidetrichter gespült und 3mal mit etwa 50 ccm Äther ausgeschüttelt. Daraufhin wird der ätherische Auszug 5—6mal mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit gegen Lackmuspapier neutral reagiert. Um dies zu beschleunigen, kann der Inhalt des Scheidetrichters nach dem zweiten Ausschütteln auch mit 0,5 n-Natronlauge gegen Lackmus neutralisiert werden, worauf zwei weitere Auswaschungen genügen. Die ätherische Lösung wird mit der gleichen Menge neutralisiertem Alkohol versetzt und mit 0,5 n-Natronlauge in einem Erlenmeyerkolben gegen Phenolphthalein titriert. Der Prozentgehalt an Harzsäuren ergibt sich aus der Formel

$$\frac{\text{ccm } 0,5 \text{ n-Natronlauge} \cdot 17,76}{\text{Einwage}} - 1,6.$$

Diese Harzbestimmungsmethode läßt sich auch in Gegenwart von Mineralölen, anorganischen Salzen, Schwefelsäureestern, Glyceriden und Seifen anwenden.

Ein zusammenfassender Überblick über die Bildung und Prüfung der Cumaronharze³⁾ ist kürzlich mitgeteilt worden. Für deren technische Bewertung können folgende Untersuchungsverfahren Anwendung finden. a) *Bestimmung des Wassergehalts:* 100 g Harz werden in 200 ccm wassergesättigtem Xylol oder Solventnaphtha gelöst; durch Destillation des Lösungsmittels wird der Wassergehalt ermittelt. b) *Bestimmung von Fremdbestandteilen:* 10 g Harz werden nach Auflösen in 100 ccm Benzin 2 Min. lang mit 100 ccm konz. Schwefelsäure in einem Schütteltrichter ausgeschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird die Säure abgezogen und mit 50 ccm Benzin ausgeschüttelt; die Benzinlösungen werden vereinigt und abgedampft; der Rückstand wird im Vakuum getrocknet. In der konz. Schwefelsäure sollen höchstens 20% der Probe löslich sein. c) *Bestimmung von Natriumphenolat.* 50 g Harz, die in

¹⁾ Diese Ztschrft. 102, 263 (1935). — ²⁾ Collegium 1936, S. 348; durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1637 (1936). — ³⁾ Vernici 11, 31 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 2135 (1935).

200 *ccm* Benzin gelöst worden sind, werden in einem Scheidetrichter kräftig mit 300—500 *ccm* Wasser ausgeschüttelt; das Verfahren wird noch zweimal in der gleichen Weise mit je 200 *ccm* Wasser wiederholt. Die wäßrigen Auszüge werden vereinigt und auf 1000 *ccm* aufgefüllt; in einem aliquoten Teil wird der Phenolgehalt nach einer der bekannten Methoden bestimmt. *d) Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefelsäure.* 15 g Harz werden mit 2 n-alkoholischer Kalilauge verseift, die Seifenlösung wird zur Trockene abgedampft, der Rückstand mit Kaliumnitrat verschmolzen, die Schmelze in stark verdünnter Salzsäure gelöst und der Sulfatgehalt gewichtsmäßig als Bariumsulfat bestimmt.

Für die Bestimmung der Säurezahl von dunkelgefärbten Harzen werden nach einem Vorschlag von J. P. Cherasskowa und L. A. Weißbrut¹⁾ 1—4 g Harz in einem neutralisierten Alkohol-Benzol-Gemisch (1:1), das im Liter 0,8 g Alkaliblau 6 B gelöst enthält, aufgelöst. Diese Lösung wird mit alkoholischer 0,5 n-Kalilauge bis zum Übergang der Färbung nach Violett oder Braun schnell und daraufhin bei Beobachtung in dünner Schicht langsam bis zur Rotfärbung titriert.

Eine Studie über die Gesetzmäßigkeiten der jodometrisch meßbaren Säure bei der Jodzahlbestimmung von Harz-Fettsäuregemischen nach der Schnellmethode hat W. Ruziczka²⁾ veröffentlicht. Bei der analytischen Verwertung der „Plussäure“ von Harz-Fettsäuregemischen muß beachtet werden, daß der Faktor, durch dessen Multiplikation mit dem Plussäurewert der Harzgehalt zu errechnen ist, nicht als Konstante betrachtet werden kann, sondern insbesondere von der Jodzahl der Fettsäurekomponente abhängig ist. Nichtsdestoweniger konnte abermals die Brauchbarkeit des empirischen Faktors 1,4 bei aus harzhaltigen Seifen abgeschiedenen Harz-Fettsäuregemischen erwiesen werden. Es wird jedoch empfohlen, vor allem bei Serienanalysen im Betrieb für jeden typischen Fall zunächst einmal den Faktor einer Nachprüfung zu unterziehen. Als besondere Eigentümlichkeit dieser indirekten Harzbestimmungsmethode muß angesehen werden, daß hierzu gar keine genaue Einwage vorgenommen zu werden braucht, da man zur Errechnung des Harzgehaltes die Höhe der Jodzahl selbst nicht kennen muß.

Wenn auch die Endpunktbestimmung bei der Modifikation der jodometrischen Säuremessung von I. M. Kolthoff genauer ist, bieten sich doch praktisch für diesen Fall keine Vorteile, hingegen in Übereinstimmung mit früheren Versuchen theoretisch interessante Vergleichszahlen.

Für die Prüfung von Fettsäuren auf einen Gehalt an Harzsäuren eignet sich nach einem Vorschlag von F. J. Squire³⁾ die Bestimmung des Brechungsindex, der bei Harzsäuren erheblich ist, so daß bereits geringe Mengen davon mittels des Refraktometers leicht fest-

¹⁾ Journ. Rubber Ind. (russ.) **12**, 267 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3983 (1935). — ²⁾ Fettechem. Umschau **42**, 161 (1935). — ³⁾ Oil and Soap **13**, 2 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3769 (1936).

gestellt werden können. Es wird im einzelnen hierfür eine Verfahrensweise beschrieben, die sich zur Betriebskontrolle von harzhaltigen Seifen eignet und mit der genaue Versuchswerte erhalten werden sollen. Zahlenunterlagen hierüber sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Bestimmung der physiologischen Wirksamkeit des Harzgehaltes von Hanfdroge haben M. N. Ghose und S. N. Bhattacharjee¹⁾ folgende Methode empfohlen. 2 g der Droge werden in einem Soxhletapparat etwa 4 Stdn. lang mit etwa 75 ccm Chloroform einer erschöpfenden Extraktion unterworfen, die Extraktlösung wird durch Schütteln mit gekörntem Chlorcalcium getrocknet, nach Filtration auf 100 ccm aufgefüllt und deren optische Polarisation festgestellt. Als unterer Grenzwert für den Drehungswinkel $[\alpha]_D$ werden -90^0 angegeben; für frische Ware beträgt er durchschnittlich -104 bis -115^0 .

H. Brückner.

Farbmessungen. Einen Vergleich der gegenwärtig im Gebrauch befindlichen Lichtechtheitstypen für gefärbte Textilien hat P. Kraiss²⁾ durchgeführt. Die Beanspruchung in der Herstellung und im Gebrauch der von den Echtheitskommissionen in Deutschland³⁾, England⁴⁾ und den Vereinigten Staaten von Nordamerika⁵⁾ herausgegebenen Standardtypen von Färbungen sind in den drei Ländern zu verschieden, um eine Gleichrichtung für alle Echtheitseigenschaften von Färbungen erhoffen zu können. Es erscheint aber möglich, auf dem Teilgebiet der Lichtechtheit zu einer gewissen Übereinstimmung zu gelangen. Um dies zu erleichtern, sind von der Deutschen Echtheitskommission acht von der I. G.-Farbenindustrie A.-G. vorgeschlagene blaue Lichtechtheitstypen auf Wolle angenommen worden.

Es handelt sich bei den drei Typenreihen um folgende Färbungen, wobei die in Klammer hinter den Farbstoffnahmen gegebenen Zahlen sich auf die Nummern in der 7. Auflage der Farbstofftabellen von G. Schultz, Leipzig, 1931, beziehen:

Deutsche Typen: I. 0,6% Brillantwollblau FFR extra. II. 0,6% Wollblau N extra (825). III. 1,0% Brillantindocyanin 6 B. IV. 1,5% Woll-echtblau GL (974). V. 1,0% Cyananthrol RX. VI. 2,5% Alizarindirektblau AGG. VII. 2,5% Indigosol AZG (1332), dekatiiert. VIII. 3,0% Indigosolblau AGG, dekatiiert.

Englische Typen: Rot. I.⁶⁾ II. 0,5% Acid Magenta IIS (I.C.I.) (524). III. 0,5% Polar Red 3 B konz. (Geigy). IV. 1,0% Cloth Fast Red (Ciba). V. 1,0% Alizarine Rubinole GW (I.G.). VI. 1,0% Kiton Fast Red 4 BL (Ciba). VII. 1,2% Alizarine Orange A 425 Powder auf Zinkbeize (I.C.I.) (779). VIII. 1,75% Durindone Red B 400 Powder (I.C.I.) (912).

¹⁾ Analyst **60**, 313 (1935). — ²⁾ Angew. Chem. **49**, 55 (1936). —

³⁾ Verfahren, Normen und Typen für die Prüfung von Echtheitseigenschaften von Färbungen, 6. Aufl. (1932). — ⁴⁾ Report of the Society of Dyers and Colourists on the work of its Fastness Committee (1934).

⁵⁾ Year Book of the American Association of Textile Chemists and Colorists, S. 116 (1933). — ⁶⁾ Ein Typ I wurde, als zu unecht, nicht aufgestellt.

Blau. I. —. II. 0,5% Lissamine Violet 6 BNS (I.C.I.) (548). III. 0,6% Brillant Indocyanine 6 B (I.G.). IV. 1,1% Polar Blue G konz. (Geigy). V. 0,5% Solvay Blue RS (I.G.I.) (859). VI. 2,0% Alizarine Light Blue 4 GL (Sandoz). VII. 4,0% Caledon Blue GCP 300 Powder (I.C.I.) (842). VIII. 3,0% Indigosol Blue AGG (Durand & Huguenin).

Amerikanische Typen: I. 2,0% Indigotine konz. (Du Pont) (877). II. 1,2% Scarlet 2 R konz. (Gen. Dyest.) (82). III. 2,0% Amaranth extra konz. (Geigy) (881). IV. 1,8% Sorbine Red X (Gen. Dyest.) (343). V. 2,5% Diamine Fast Red FC (Gen. Dyest.) (343). VI. 6,0% Indigosol O (Carbie) (874).

Alle englischen und amerikanischen Typen sind ebenfalls auf Wolle gefärbt. Die amerikanischen Typen I, II, III, IV und V entsprechen fast genau den alten Wolltypen I, II, III, IV und VI der deutschen E. K., wie sie noch in der 5. Ausgabe des Berichtes von 1931 angegeben sind.

Diese Typen wurden einer vergleichenden Belichtung mit direktem Sonnenlicht in Dresden und mit dem neuen Lichttheitsprüfer von J. F. H. Custers¹⁾ unterworfen. Dabei ergab sich 1., daß die englischen roten und blauen Typen nahezu parallel laufen, 2. daß die deutschen Typen I bis V, VII und VIII mit den englischen übereinstimmen, 3. daß nur der deutsche Typ VI herausfällt.

Die Typen sind so weit etwa in der Reihe 1—3, 5—6—20—40—70 bis 100—140 Bleichstunden geordnet, was durchaus den Anforderungen der Praxis entsprechen dürfte. Die amerikanischen Typen sind dagegen ganz anders und nicht so günstig eingestellt.

Ein Umstand, der das an sich schon sehr heikle Arbeiten auf diesem Gebiet noch erschwert, ist der, daß manche Färbungen, die gleich nach der Belichtung eine deutliche Veränderung zeigen, sich nach einiger Zeit wieder erholen, so daß man kaum noch einen Unterschied sieht. Dieses scheint besonders im Rot vorzukommen (z. B. bei den englischen roten Typen V—VII), so daß auch aus diesem Grund blaue Typen vorzuziehen sind.

Eine Methode zur Bestimmung der Farbtemperatur von Glühlampen mittels der Photozelle hat J. K. Putzeiko²⁾ ausgearbeitet. Diese beruht auf der spektralen Empfindlichkeit eines Photoelementes bei Vorschaltung von zwei Filtern. Der Vergleich erfolgte mit einer Lampe von genau bestimmter Farbtemperatur; die Übereinstimmung der Ergebnisse war sehr gut. Es zeigte sich ferner, daß das Additivitätsgesetz bei einem Photoelement angewendet werden kann.

Eine neue Methode für Farbmessungen unter Verwendung einer Sperrschichtphotozelle hat Fujii-Kanekoto³⁾ beschrieben. Diese dient vor allem zur Ermittlung des Weißgehaltes, des Farbtones und der Helligkeit von Körperfarben. Vor die Zelle werden die drei für

¹⁾ Chem. Fabrik 8, 103 (1935). — ²⁾ Journ. techn. Phys. (russ.) 4, 1163 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 656 (1936). — ³⁾ Rep. Imp. Fuel Res. Inst., Japan Nr. 16, 17 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3570 (1936).

Farbenphotographien gebräuchlichen Farbfilter geschaltet, worauf die Versuchsergebnisse mit den Empfindungen des menschlichen Auges sehr gute Übereinstimmung zeigen sollen. Zur Kennzeichnung der Farbtöne dient eine japanische Farbenskala mit 160 Farbtönen (Shihimei-Sokan).

H. Brückner.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. P. Haas.

Zuckerbestimmung in Körperflüssigkeiten. Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung des Glucosegehalts von Körperflüssigkeiten hat E. Herzfeld¹⁾ ausgearbeitet. Die Methode beruht auf der Bildung von Osazonkrystallen, die, wie aus den Versuchen hervorgeht, zwischen Mengen von 0,1—9,4 mg Glucose fast genau quantitativ verläuft und den Glucosemengen entsprechende Colorimeterwerte gibt. Als Vergleichslösung dient eine 0,0245%ige Kaliumdichromatlösung, von der 20 ccm einem Glucosegehalt von 0,29 mg entsprechen und 100 ccm demnach 1,45 mg Glucose. Als Reagens dient reines salzsaures Phenylhydrazin, das man dadurch gewinnt, daß man 50 g reinstes Phenylhydrazin in einer Porzellanschale mit 200 ccm absolutem Alkohol vermischt und tropfenweise unter Umrühren 50 ccm konz. Salzsäure hinzugibt. Die sich dabei bildende schneeweiße Krystallmasse wird abgesaugt und einige Male mit Äther nachgewaschen, dann im Vakuumexsiccator getrocknet und in einer Glasstöpselflasche vor Licht geschützt aufbewahrt. Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man 0,1 bzw. 0,3 oder 0,5 ccm Serum, Plasma oder Vollblut in einem 50 ccm-Kölbchen mit Glasstabeinsatz tropfenweise mit 10—20 ccm 90%igem Alkohol. Dann kocht man die Mischung einige Minuten im Wasserbade auf, filtriert heiß in eine Porzellanschale und wäscht das Filter 3—4mal mit etwa 5 ccm heißem Alkohol nach. Die vereinigten Filtrate dampft man auf dem Wasserbade ein, bis kein Alkoholgeruch mehr wahrnehmbar ist, nimmt den Rückstand mit kleinen Anteilen Wasser auf und bringt auf 10 ccm. Dann setzt man 1,0 g des salzsauren Phenylhydrazins und 1,5 g Natriumacetat hinzu, stellt das Röhrchen in ein kochendes Wasserbad und vermischt den Inhalt mit Hilfe eines Glasstabes mit abgeplattetem Ende. Nach 1 Stde. filtriert man die heiße Lösung, überschichtet sie mit etwas Paraffinöl und läßt sie zur Krystallisation über Nacht stehen. Den entstehenden Niederschlag saugt man auf einer kleinen Pregl-Filterröhre mit 13 FG 2-Porenweite ab und wäscht ihn wiederholt mit Wasser aus. Dann stellt man die Filterröhre umgekehrt in einen 50 ccm-Meßzylinder und spült sie mit 1%igem Salzsäure-Alkohol (100 ccm 96%iger Alkohol + 1 ccm Salzsäure) ab. Man nimmt das Filterröhrchen heraus, wäscht es noch mit Salzsäure-Alkohol nach, bis dieser farblos abläuft, und füllt die Lösung bis zu 20 ccm (bei größeren Mengen bis 40 ccm) auf und colorimetriert. Die Vergleichslösungen stellt man sich auf dieselbe Weise durch Verdünnen einer genau 1%igen Traubenzuckerlösung her, von der man

¹⁾ Biochem. Ztschrft. 256, 127 (1932).

sich zwei Verdünnungsserien bereitet. Die Verdünnungen sind derart zu wählen, daß das elfte Röhrchen der ersten Serie 0,05 mg und das zehnte Röhrchen der zweiten Serie 0,03 mg Glucose enthält; in diesen Röhrchen müssen sich noch deutliche Osazonkrystalle bilden.

W. H. Forbes und A. Andreen-Svedberg¹⁾ haben den Einfluß des p_H -Wertes, der filtrierbaren Acidität, des Salzgehaltes und der Glucosekonzentration auf die Zuckerbestimmung in Blutfiltraten nach den Methoden von O. Folin und H. Wu²⁾, von P. A. Shaffer und M. Somogyi³⁾ und von S. R. Benedict⁴⁾ untersucht. Der p_H -Wert ist dabei ohne Einfluß, und ebenso üben auch Kochsalz und Natriumsulfat, falls deren Gehalt unter 1% liegt, keinen Einfluß aus, während Zinksulfat, Natriumbisulfid und Natriumcyanid die Bestimmungen stören. Auch der Einfluß der Zuckerkonzentration ist bei Anwendung von schwach alkalischen Reagenzien gering. Es werden auch noch allgemeine Charakteristika der Kupferreduktion durch Glucose in alkalischen Lösungen besprochen und die erhaltenen Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

Zur Mikrobestimmung reduzierender Zucker in Körperflüssigkeiten mit Fehlingscher Lösung hat M. le Berre⁵⁾ eine Verbesserung der Methode von G. Fontès und L. Thivolle⁶⁾ bekanntgegeben, die eine Oxydation des Kupferoxyduls durch den Luftsauerstoff verhindert. Zu dem Zweck hat le Berre eine besonders zusammengesetzte Fehlingsche Lösung empfohlen, der nach schnellem Abkühlen eine gesättigte Lösung von Kalialaun zugesetzt wird. Durch die Bildung eines Niederschlages von Aluminiumhydroxyd werden von diesem die Krystalle des Kupferoxyduls eingeschlossen und so vor der Luftoxydation geschützt. 5 Min. nach Zusatz der Alaunlösung zentrifugiert man, dekantiert vom Niederschlag ab, löst letzteren in einer speziellen Phosphor-Molybdänsäurelösung und titriert mit Permanganat bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Die Methode soll gute und gleichmäßige Werte geben.

Zur Bestimmung von Zucker im Harn benutzt F. Leti⁷⁾ ein Gemisch von 100 Teilen Natriumhydroxyd und 5 Teilen Wismutnitrat, das nach einem patentierten Verfahren hergestellt und sowohl als Pulver als auch in Tabletten herausgebracht wird. W. Dehio.

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen anorganischer Bestandteile des Menschen- und Tierorganismus. Zur Anwendung der Ultramikrobestimmung des Kaliums von B. Norberg⁸⁾ auf Gewebe werden die Gewebeproben wie bei der Summenbestimmung von Natrium und Kalium⁹⁾ behandelt, aber nach der letzten Veraschung

¹⁾ Skand. Arch. Physiol. **70**, 168 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1067 (1935). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrift. **63**, 206 (1923). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrift. **109**, 228 (1937). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrift. **49**, 54 (1910). — ⁵⁾ Bull. Sciences Pharmacol. **43**, 507 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1744 (1937). — ⁶⁾ Bull. Soc. chim. biol. **9**, 353 (1927); vgl. auch diese Ztschrift. **81**, 338 (1930). — ⁷⁾ Ital. Pat. Nr. 293800 (1931); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 945 (1937). — ⁸⁾ Mikrochim. Acta **1**, 212 (1937). — ⁹⁾ K. Linderström-Lang, Compt. rend. Lab. Carlsberg **21**, Nr. 7 (1936); vgl. diese Ztschrift. **112**, 145 (1938).

dreimal mit je 30—35 *cm* Wasser in die Fällungsröhrchen gespült und wie bei der Bestimmung in reiner Lösung behandelt. Kleine Bariummengen stören nicht. Bei histologischen Schnittserien kann man in jeder zweiten Probe Kalium, in den anderen Natrium + Kalium bestimmen und dann das Natrium annähernd aus der Differenz erhalten.

Mikrochemische Nachweise und Bestimmungen organischer Bestandteile des menschlichen oder tierischen Organismus. E. Abderhalden¹⁾ führt die Ninhydrinprobe als Tüpfelreaktion in zwei Arten aus. 1. Zum Nachweis von Abwehrproteinase-Wirkungen unter Anwendung der Ninhydrinreaktion müssen die eiweißhaltigen Substrate vollständig frei von ninhydrinbläuenden wasserlöslichen Produkten sein. Das Substrat wird durch Kochsalzlösung zum Quellen gebracht und dann mit wenig Wasser ausgekocht. 1–2 Tropfen der filtrierten Flüssigkeit werden in eine Grube einer Tüpfelplatte gebracht und mit 1 Tropfen 2%iger Ninhydrinlösung versetzt. Man stellt die Platte in einen auf 100° eingestellten Brutschrank mit durchsichtiger Wand, bis die Lösung verdampft ist. Die Blindprobe kann fortfallen. 2. Um Konzentrationsunterschiede an ninhydrinbläuenden Stoffen nachzuweisen, benutzt man ein Gemisch von 0,5 *cm* 1%iger Ninhydrinlösung und 19,5 *cm* 20%iger Traubenzuckerlösung mit geringem Thymolzusatz. Ausführung: Man bringt in je eine Tüpfelplattengrube 0,05 *cm* von einer der Probeflüssigkeiten aus einer 100teiligen 0,1 *cm*-Capillarpipette, dazu Reagens aus einer Tropfpipette. Man verührt mit einem feinen Glasstäbchen, stellt die Platte in den auf 100° eingestellten Brutschrank und beobachtet sie durch die geschlossene Glastür des Brutschrankes. Es empfiehlt sich, Tüpfelplatten mit nur je 1 oder 2 Gruben zu benutzen, um sie in beliebiger Reihenfolge aneinanderreihen zu können.

W. Halden und G. K. Unger²⁾ bestimmen Carotin in kleinsten Blutmengen, indem sie nach einem modifizierten Verfahren von A. A. Hijmans van den Bergh und P. Muller [mit J. Broekmeyer³⁾] arbeiten; abweichend von diesen Verfassern extrahieren Halden und Unger das mit Alkohol koagulierte Serum nicht mit Äther, sondern mit Petroläther. Der Petrolätherauszug wird im Mikro-Pulfrich photometer von Zeiss colorimetriert. Arbeitsweise: 1—1,5 *cm* Blut werden sofort nach der Entnahme in ein Reagensrohr eingefüllt, an dessen Boden ein kreisrundes Loch von etwa 1,5 *mm* Durchmesser angebracht ist. Rund um diese Öffnung befindet sich ein kurzes Abflußrohr; ein dicht in das Rohr passender Gummistopfen verschließt die Öffnung. Nach der Gerinnung wird der Stopfen vorsichtig entfernt und das Serum in eine kleine Ausflußmensur mit Hahn abgelassen oder, wenn es nicht anders möglich ist, abgehebert. Das abgemessene Serum wird quantitativ in ein Schütteltrichterchen abgelassen, dort mit der gleichen Menge (s) absoluten Alkohols koaguliert, mit der doppelten Menge (2 s) Petroläther (Siedepkt. 50–70°) versetzt und bis zum Auftreten einer dickflüssigen Emulsion

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 1 (1936). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 194 (1936). — ³⁾ Biochem. Ztschrft. 108, 279 (1920).

umgeschwenkt. Die Schichtentrennung wird durch Zusatz von destilliertem Wasser (2 s) vervollständigt, die Alkoholschicht verworfen und die Petrolätherschicht in ein enges Zentrifugenröhrchen abgelassen, das bis zum Farbvergleich mit einem Gummistopfen dicht verschlossen wird. Man colorimetriert am besten in einer Mikroküvette von 5 cm Schichtdicke und 1 cm Fassungsraum und benutzt Farbfilter S 47. Die Eichkurve entspricht dem Beer-Lambertschen Gesetz. Der Gehalt des Serums an Carotin ergibt sich durch Verdopplung des für die Petrolätherlösung gefundenen Wertes. Sollten bei Seren Durchlässigkeiten von weniger als 10% vorkommen, so ist der Petrolätherauszug zu verdünnen; bei Durchlässigkeitswerten von über 85% ist die Petrolätherlösung unter 100° in einer Stickstoffatmosphäre einzuengen. In diesen

beiden Fällen wird der Carotingehalt des Serums nach der Formel $C = \frac{c \cdot p}{s}$

berechnet. (C = gesuchte Carotinkonzentration im Serum; c = Carotinkonzentration im Petroläther; p = verwendete Petroläthermenge; s = verwendete Serummenge.) Eine Störung durch mitextrahiertes Lycopin dürfte nach den Verfassern im klinischen Gebrauch kaum in Betracht kommen. / P. Haas.

Über ein Verfahren zur Trennung des Eisens von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan.

Von

Albert Krüger.

Zur Trennung des Eisens von den zweiwertigen Metallen der Schwefelammoniumgruppe wird die Acetatmethode als die beste angesehen; aber auch sie führt nur bei wiederholter Fällung zu befriedigenden Ergebnissen. R. Fresenius¹⁾ fand bei Zinktrennungen, daß der Niederschlag nach zweimaliger Abscheidung noch Zink enthielt. Nach O. Pufahl²⁾ ist Nickel nicht immer vollständig von Eisen zu trennen, denn bei hohem Eisengehalt läßt sich selbst in dem vierten Filtrat noch Nickel nachweisen.

Bei der Wichtigkeit der Methode ist es erklärlich, daß sich das Interesse der Fachleute ihr in besonderem Maße zugewendet hat; über wenige Verfahren ist so viel gearbeitet worden wie über dieses. Aber wenn durch diese Arbeiten auch einzelne Verbesserungen erzielt worden sind, so ist doch das eigentliche Ziel, die Fällung eines vollkommen reinen Eisenniederschlages, nicht erreicht worden. Durch dieses Ergebnis wird man zu der Ansicht geführt, daß die Fehler der Acetatmethode mit ihrem Wesen so eng verknüpft sind, daß sie ohne Änderung ihrer Grundlagen nicht zu verbessern ist. Die Abänderungsvorschläge, zu denen die erwähnten Arbeiten geführt haben, verlangen meistens eine Erhöhung der freien Säure, weil sich ergeben hat, daß auf diese Weise ein reinerer Niederschlag erhalten wird. Dabei läuft man aber Gefahr, Eisen in Lösung zu behalten, ohne daß der Niederschlag vollständig von den zweiwertigen Metallen befreit wird. Beide Eigenschaften des basischen Acetates, sein starkes Adsorptionsvermögen und seine Säurelöslichkeit weisen darauf hin, das Natriumacetat aus dem Verfahren fortzulassen.

Eine Methode, nach der das Eisen ohne Verwendung von Essigsäure von den zweiwertigen Metallen getrennt wird, ist schon seit langem unter dem Namen der Ammoniumcarbonatmethode im Gebrauch. Nach ihr versetzt man die Lösung der Chloride oder Nitrate mit Ammoniumcarbonat, bis eine bleibende Trübung entsteht; diese wird wieder aufgelöst, und dann erhitzt man zum Kochen. Dadurch fällt ein dem

¹⁾ Diese Ztschrift. 17, 358 (1878). — ²⁾ G. Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 5. Aufl., II, S. 332 (1905).

Ferrihydroxyd ähnlicher Niederschlag aus. Das Verfahren hat aber trotz seiner Einfachheit die Acetatmethode nicht zu verdrängen vermocht.

Die Ammoniumcarbonatmethode ist nur auf Lösungen von Ferri-chlorid und Ferrinitrat anwendbar; sie wird gestört, wenn ein Sulfat zugegen ist. Von der Frage nach dem Grunde dieser noch nicht aufgeklärten Erscheinung ist die nachfolgende Untersuchung ausgegangen. Es wurde versucht, eine Lösung von reinem Ferrisulfat in derselben Weise zu fällen, wie es für die Ammoniumcarbonatmethode vorgeschrieben ist. Dazu wurde sie mit Ammoniumcarbonat bis zur bleibenden Trübung versetzt und diese wieder gelöst. Die so entstandene tiefbraune Flüssigkeit wurde darauf verdünnt und zum Kochen erhitzt. Dabei fiel ein Niederschlag aus, der schon äußerlich von dem in Eisenchloridlösungen entstehenden verschieden war. Er war gelb, pulverförmig und setzte sich gut ab. Die abfiltrierte Flüssigkeit reagierte stark sauer und enthielt noch Eisen.

Ebenso wie beim Ammoniumcarbonatverfahren handelt es sich bei diesem Versuch um die Herstellung von zwei Gleichgewichtszuständen: Dem in der Kälte durch Beobachtung der Trübung erhaltenen und dem beim Erhitzen auf 100° eintretenden. Da der erste Vorgang die Grundlage für alles weitere bildet, mußte zunächst festgestellt werden, ob die Trübung in der Sulfatlösung unter anderen Bedingungen, d. h. durch Verbrauch von mehr oder weniger Ammoniumcarbonat als in der Ferri-chloridlösung hervorgerufen wird. Es wurde gefunden, daß in einer Ferrisulfatlösung die Trübung eintritt, wenn 75% des Anions an Ammonium gebunden sind, während sie in der Chloridlösung erst nach Bindung von 91,5% des Chlor-Ions zu beobachten ist. Die Trübung erscheint also beim Sulfat früher als beim Chlorid, und zwar deswegen, weil sie gegen freie Mineralsäure beständiger ist als die letztere. Sie entsteht in einer Lösung, die noch 25% des Normalsalzes enthält, während die des Chlorides in einer Lösung mit 8,5% des ursprünglichen Gehaltes sich bildet. Da die Ferrisalze in ihren Lösungen stark gespalten sind, kann man auch für die Säurewerte ungefähr dieses Zahlenverhältnis annehmen. Diese Verteilung von Anion und Kation ist nun für den zweiten Gleichgewichtszustand bestimmend: Beim Erhitzen auf 100° zerfallen die Kolloidlösungen der Ferribase und sie scheidet sich in dem einen Falle, beim Chlorid, vollständig als Hydroxyd aus, im anderen unterliegen zwar die 25% des unzersetzten Sulfates ebenfalls der Hydrolyse, aber dabei entsteht soviel freie Säure, daß ein Teil des Eisens in Lösung gehalten wird. Beide Flüssigkeiten reagieren sauer, aber die Chloridlösung sehr schwach, die Sulfatlösung dagegen schon merklich stärker. Die Bodenkörper sind in Form und Konstitution verschieden. Aus der Sulfatlösung ist ein gelber, pulverförmiger Nieder-

schlag ausgefallen, der bei längerem Erhitzen krystallinisch und orange-farbig wird. Er besteht aus einem Gemisch von basischen Sulfaten, von denen einige als definierte Verbindungen dargestellt worden sind. Die aus dem Chlorid erhaltene Fällung ist braun und flockig-schleimig; sie besteht aus Ferrihydroxyd, das noch Chlor-Ion enthält und durch Auswaschen nicht vollständig davon befreit werden kann. Basische Ferrichloride bestimmter Form und Zusammensetzung sind nicht erhalten worden. — Die Störung, die in der Ammoniumcarbonatfällung eintritt, wenn neben den Chloriden noch ein Sulfat zugegen ist, wird also dadurch verursacht, daß das in der Lösung entstehende Ferrisulfat seine Eigenschaft, am Schluß der ganzen Behandlung eine eisenhaltige Lösung zu hinterlassen, auch in der Vermischung mit Ferrichlorid behält. — Auch an den braunen basischen Lösungen gibt sich die Wirkung der Anionen zu erkennen: Die Lösung des Chlorides kann man verdünnen und dialysieren, ohne daß eine Veränderung eintritt; die des Sulfates läßt schon beim Verdünnen einen Niederschlag ausfallen. Der Grund für diese Eigenschaft konnte erst im weiteren Verlauf der Untersuchung aufgefunden werden.

Nachdem durch diese Versuche ein Einblick in die Bildungsweise des basischen Ferrisulfates gewonnen worden war, mußte die Frage aufgeworfen werden, ob sich dieses Salz zur Trennung des Eisens von den zweiwertigen Metallen eignet. Vergleicht man es daraufhin mit dem basischen Acetat, so sieht man, daß es sich in zweierlei Hinsicht von ihm unterscheidet: Der Niederschlag ist pulverförmig, und solche Fällungen zeigen erfahrungsgemäß geringe oder keine Adsorption; das Filtrat ist ferner mineralsauer, ein Umstand, der ebenfalls bei Trennungen günstig wirkt. Um zu prüfen, ob sich diese Erfahrung auch in diesem Falle bestätigt, wurde die Fällung des basischen Ferrisulfates bei Gegenwart der zweiwertigen Metalle wiederholt. Unter diesen bilden die Nickelmetalle den besten Prüfstein auf die Schärfe der Trennung. Sie werden durch Ammoniak mit dem Eisen in solcher Menge niedergeschlagen, daß die Adsorption zur Erklärung nicht ausreicht; man nimmt vielmehr an, daß sich salzartige Verbindungen dieser Metalle, Ferrite, bilden. Die Trennungsversuche ergaben nun einen vollständig reinen Eisenniederschlag, in dem durch die schärfsten Reagenzien weder Kobalt noch Nickel nachgewiesen werden konnte.

Diesen Vorzügen der Sulfatfällung steht nun der Nachteil gegenüber, daß sie nicht vollständig ist. Da aber, wie aus der Prüfung des Filtrates hervorging, nur ein geringer Teil des Eisens in der Lösung zurückbleibt, war anzunehmen, daß er sich ohne Verlust an zweiwertigem Metall würde abscheiden lassen. Man sieht, daß sich das Trennungsvorgehen, das so entsteht, grundsätzlich von der Acetatmethode unterscheidet. Die letztere sucht durch eine oder mehrere Umfällungen eine

scharfe Trennung zu erreichen. Nach dem neuen Verfahren wird das Eisen zwar in reinem Zustande abgeschieden; da aber ein kleiner Teil davon zurückbleibt, ist stets eine zweite Fällung nötig. Das bedeutet indessen keinen Nachteil gegen die Acetatmethode, denn dadurch fällt das Lösen und Wiederausfällen des großen Niederschlages fort.

Für die nun entstehende Aufgabe, auch den Rest des Eisens rein abzuscheiden, mußte ermittelt werden, in welcher Menge er unter verschiedenen Bedingungen auftritt.

Das Verhalten des Eisens bei der ersten Fällung.

Um festzustellen, wie sich das Verhältnis zwischen dem angewendeten und dem in Lösung bleibenden Eisen gestaltet, wurden bestimmte Mengen einer 2%igen Lösung nach ihrer Sättigung in verschiedener Weise verdünnt und auf 100° erhitzt; dann wurde das in Lösung gebliebene Metall durch Ammoniakfällung bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle A zusammengestellt.

Tabelle A.

Fe <i>g</i>	Lösung verdünnt auf <i>ccm</i>	In Lösung bleiben <i>g</i> Fe	In % der angewendeten Menge
0,2	250	0,0034	1,7
0,5	250	0,0125	2,5
1,0	250	0,0280	2,8
2,0	500	0,0824	4,12
2,0	600	0,0732	3,66
4,0	800	0,1834	4,58

Nach diesen Befunden würde sich die Fällung schon zur Eingliederung in ein Trennungsverfahren eignen. Da diese Versuche jedoch sämtlich mit einer 2%igen Eisenlösung ausgeführt worden sind, war es nötig, festzustellen, ob das Verhältnis zwischen gefälltem und gelöstem Eisen sich ändert, wenn eine verdünntere Grundlösung vorliegt. In Tab. B (S. 245) sind die in dieser Hinsicht gefundenen Ergebnisse mit denen weiterer Versuche vereinigt worden. Der Teil I der Tabelle zeigt die Gegenüberstellung einer 2- und einer 1%igen Lösung, wobei der Eisengehalt der gleiche, das Volumen der Grundlösung im zweiten Versuch aber verdoppelt ist. Dadurch ist der gelöste Teil auf mehr als das Doppelte gestiegen. Bei dem Vorgang war also im ersten Fall die doppelte Menge von Ferri-Ionen in der gleichen Flüssigkeitsmenge vorhanden als im zweiten. Es ist aber nicht anzunehmen, daß dies die Ursache der verschiedenen Ergebnisse sein wird; eher war zu vermuten, daß das durch die Reaktion entstandene Ammoniumsulfat diesen Einfluß ausgeübt hat.

Die Frage war durch nochmalige Anstellung des Versuches zu entscheiden, indem einer der Lösungen vor der Sättigung Ammoniumsulfat zugesetzt wurde. Die Zahlen des Teils II beweisen, daß die 1%ige Lösung nun, da sie mit 1 g Ammoniumsulfat versetzt wurde, im Erfolg die 2%ige übertrifft. — Diese Wirkung läßt sich folgendermaßen erklären: Aus Lösungen, die Ferrisulfat und Ammoniumsulfat enthalten, krystallisiert beim Einengen das Doppelsalz $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ aus. Nun ist nachgewiesen worden, daß es in konzentrierter Lösung als solches fortbesteht, beim Verdünnen aber in die einzelnen Salze zerfällt¹⁾. Auch in den hier ausgeführten Versuchen (Teil II) ist Eisenalaun gebildet worden und er hat auch nach der Einführung von Ammoniumcarbonat die Eigenschaft, in verdünnter Lösung in seine Bestandteile zu zerfallen, behalten. Diese sind: Normales Ferrisulfat, Ammoniumsulfat und Ferrihydroxyd, das in Verbindung mit einem Teil des normalen Salzes als basisches Sulfat ausfällt. Damit ist auch die auf Seite 243 aufgeworfene Frage beantwortet, warum sich die Lösungen von Ferrichlorid und -nitrat anders verhalten. Sie bilden beim Sättigen Ferrihydrosol, das beim Verdünnen seiner starken Lösungen unverändert bleibt. Daß aus dem Sulfat nicht ebenfalls Hydrosol entsteht, hat seinen Grund darin, daß in diesem Fall die Bedingungen zur Bildung einer nicht ionisierten Verbindung vorhanden sind.

Tabelle B.

	Fe	Gelöst in ccm Lösung	Ammonium- sulfat	Verdünnt auf ccm	In Lösung gebliebenes Eisen
	g		g		g
I	0,5	25	—	250	0,0125
	0,5	25	—	250	0,0125
	0,5	50	—	250	0,0300
	0,5	50	—	250	0,0308
II	0,5	50	—	250	0,0300
	0,5	50	1	250	0,0088
	0,5	50	2	250	0,0082
	0,5	25	2	250	0,0045
III	0,5	25	2	500	0,0037
	1,0	50	4	500	0,0053
	2,0	125	5	750	0,0180

Dadurch, daß zu diesen Versuchen eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniumcarbonat benutzt worden war, ist die Grundlösung erheblich verdünnt worden. Um dies zu vermeiden, wurde versucht, ob man das Salz als trockenes Pulver in die Flüssigkeit eintragen kann. Die Sättigung

¹⁾ Nachgewiesen durch Messungen der Leitfähigkeit. H. C. Jones und E. Mackay, Journ. Americ. Chem. Soc. 19, 112 u. 118 (1897).

verlief auch so in gleicher Weise, wenn nur zum Schluß die Lösung angewendet wurde (III). Vergleicht man die für 0,5 g Eisen gefundenen Werte des Rückstandes in II und III miteinander, so ergibt sich ein deutlicher Fortschritt. Nach dem dritten Versuch von III lassen sich aus 1 g Eisen 99,4% bei mineralsaurer Reaktion abscheiden.

Über die Art, wie man die Verdünnung zu bemessen hat, geht aus der ersten und zweiten Bestimmung des Teils III hervor, daß es zweckmäßig ist, die Konzentration nicht wesentlich weiter als auf den Gehalt von 0,2 g Eisen in 100 *ccm* zu verringern. Sind große Substanzmengen anzuwenden, so kann man bis zu einem Gehalt von 0,3—0,4 g Eisen in 100 *ccm* gehen.

Das Ammoniumsulfat ist in diesen Versuchen als solches zugefügt worden; bei Trennungen gelangt es schon beim Eindampfen der Chloride mit Schwefelsäure in die Substanz.

Die zweite Eisenfällung.

Zur Entfernung der kleinen, noch im Filtrat der ersten Fällung enthaltenen Menge Eisen eignet sich Ammoniak aus dem auf Seite 243 angegebenen Grunde nicht; man kann aber Ammoniumcarbonat mit Vorteil dazu verwenden. Nach Abstumpfung der freien Säure verwandelt dieses Salz das Ferrisulfat auch in der nun stark verdünnten Lösung in die basische Verbindung; die Flüssigkeit bräunt sich und fängt an zu opalisieren. In diesem Zustand wird sie beim Kochen unter Abscheidung einer hellbraunen flockigen Fällung hydrolytisch zersetzt. Die dabei freiwerdende Schwefelsäure verhindert aber die Entfernung der letzten Eisenmengen. Damit auch diese vollständig abgeschieden werden, ist es nötig, die Dissoziation der Mineralsäure durch Zusatz von Ammoniumacetat zu vermindern. Es ist zwar im allgemeinen nicht möglich, das Acetatverfahren auf sulfathaltige Lösungen anzuwenden. Aber im vorliegenden Falle soll kein basisches Acetat, sondern wiederum das basische Sulfat gefällt werden; deswegen nimmt man den Zusatz von Ammoniumacetat sehr klein gegenüber dem in der Flüssigkeit enthaltenen Ammoniumsulfat. Man erhält beim Zusatz von etwa 50 *mg* des essigsauren Salzes zu 100 *ccm* des schon abgestumpften Filtrates beim Kochen eine eisenfreie Flüssigkeit. Auch dieser zweite Niederschlag ergab bei der Prüfung auf zweiwertige Metalle keine oder eine unwesentliche Reaktion.

Über das Anwendungsgebiet der Methode ist das Folgende zu bemerken:

1. Wenn das Eisen nur als Verunreinigung in der Substanz vorhanden ist, liegen die Vorteile auf seiten der Acetatmethode; ist man aber im Zweifel, ob der Niederschlag wägbare Mengen des zweiwertigen Metalls, besonders von Kobalt oder Nickel, enthält, so löst man ihn in

Schwefelsäure, dampft zur Vertreibung der Essigsäure ein und trennt das Eisen nach Art der zweiten Fällung als basisches Sulfat ab.

2. Barium und Strontium sind in bekannter Weise zuerst — nach dem Vertreiben der flüchtigen Säuren — abzuscheiden. Zur Entfernung des Calciums werden die Metalle aus der salzsauren Lösung mit Ammoniumsulfid gefällt und die Sulfide in Schwefelsäure gelöst.

3. Zink wird bei mäßigen Eisengehalten einfacher nach der Methode von L. Schneider¹⁾ gefällt; bei hohem Eisengehalt ist ein Teil des Eisens zunächst als basisches Sulfat zu entfernen. Ist neben Zink noch ein zweiwertiges Metall oder sind deren mehrere vorhanden, so wird das Sulfatverfahren unverändert angewendet.

Nach diesen Auseinandersetzungen über die Grundlagen des neuen Verfahrens ist es nötig, Einzelheiten der Ausführung nachzutragen.

Umwandlung der Chloride und Nitrate in Sulfate.

Die Lösung der Substanz wird durch Eindampfen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad und kurzes Erhitzen auf dem Sandbad von den flüchtigen Säuren befreit. Dazu berechnet man die Schwefelsäure überschläglich aus dem Basengehalt und setzt sie in 10%iger Lösung hinzu. Der Rückstand bildet bei geringem Überschuß der Schwefelsäure eine trocken erscheinende, bald feucht werdende, gelblich weiße Masse. Bleibt er in der Hitze dickflüssig, so ist die Schwefelsäure in zu großem Überschuß vorhanden und muß zum Teil vertrieben werden, namentlich bei hohen Eisengehalten²⁾. Hat die Schwefelsäure nicht ausgereicht, so verlieren Ferrichlorid und -nitrat einen Teil ihrer Säure und der trockene Rückstand färbt sich tief braun. Dann ist es nötig, noch Schwefelsäure zuzufügen. Bei mäßigen Eisengehalten (bis 1 g Fe) kann man die Berechnung der Basen in folgender Weise vermeiden: Man dampft die Lösung — bei einem Nitratgehalt mit Salzsäure — in einer leichten, gewogenen Schale ein, bis keine Salzsäure mehr entweicht, bestimmt das Gewicht auf einer Trierwaage und setzt das Doppelte dieses Gewichtes an Schwefelsäure zu.

Sättigung und Fällung der Ferrisulfatlösung. Man löst den so erhaltenen Rückstand in wenig Wasser von 40°, überträgt ihn in einen genügend großen Erlenmeyerkolben, spült mit wenig Wasser nach und spritzt die Schale in ein Becherglas aus. Diese Flüssigkeit wird später dem Verdünnungswasser beigegeben. Die konzentrierte Lösung wird nun unter Umschwenken mit zerriebenem Ammoniumcarbonat bzw. aus einer Bürette mit seiner gesättigten Lösung versetzt, bis eine bleibende

¹⁾ Vgl. A. Krüger, diese Ztschrift. 93, 422 (1933). — ²⁾ Aus konzentrierten Lösungen von Ammoniumsulfat fällt das basische Sulfat in ungünstiger Form. Über die geeignete Größe des Überschusses vgl. Tab. B II und III (S. 245).

Trübung entstanden ist. Zur Einstellung auf Klarheit dienen zwei Tropfgläser, die verdünnte Schwefelsäure und Ammoniumcarbonatlösung enthalten. Darauf wird die Flüssigkeit nach Seite 246 mit Wasser verdünnt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt; längeres Kochen vermeidet man. Man läßt so lange in heißem Wasser absitzen, bis nur noch eine milchige Trübung besteht, dekantiert unmittelbar in einen Erlenmeyerkolben, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn nach vollständigem Ablaufen nur einmal mit siedendem Wasser aus. Das weitere Waschwasser fängt man getrennt auf und prüft mit Schwefelammonium auf Vollständigkeit. — Die zweite Fällung. Das Hauptfiltrat, das beim Erkalten vollständig klar geworden ist, versetzt man mit der Ammoniumcarbonatlösung bis zur Braunfärbung und fügt diese dann unter Umschwenken tropfenweise zu, bis eine Opalescenz bemerkbar wird, die man nicht wieder auflöst. Nun setzt man von einer 10%igen Ammoniumacetatlösung 0,5 *ccm* auf 100 *ccm* des Filtrates zu und fügt die nachgewaschene Flüssigkeit, die man ebenfalls mit einigen Tropfen der Carbonatlösung versetzt hat, hinzu. Man erhitzt wieder wie das erste Mal und läßt heiß absitzen. Die Flüssigkeit wird durch ein mäßig großes Filter gegossen und der kleine Niederschlag mit heißem Wasser ausgewaschen. Man überzeugt sich durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak zu der erhitzten Flüssigkeit, daß das Eisen vollständig entfernt ist¹⁾.

Nach dieser Methode sind die folgenden Trennungen ausgeführt worden:

Angewendet:		Gefunden:	
Fe	Zn	ZnO	Zn
0,3 <i>g</i>	0,1355 <i>g</i>	0,1690 <i>g</i>	0,1358 <i>g</i>
2,0 <i>g</i>	0,0773 <i>g</i>	0,0960 <i>g</i>	0,0771 <i>g</i>
Fe	Mn	MnSO ₄	Mn
0,5 <i>g</i>	0,1049 <i>g</i>	0,2880 <i>g</i>	0,1048 <i>g</i>
Fe	Co	CoSO ₄	Co
0,5 <i>g</i>	0,0884 <i>g</i>	0,2330 <i>g</i>	0,0886 <i>g</i>
Fe	Ni	Nickeloxim	Ni
0,3 <i>g</i>	0,0660 <i>g</i>	0,3242 <i>g</i>	0,0659 <i>g</i>
0,3 „	0,0841 „	0,4154 „	0,0844 „
0,5 „	0,0679 „	0,3352 „	0,0681 „
1,0 „	0,0588 „	0,2908 „	0,0591 „
2,0 „	0,0698 „	0,3435 „	0,0698 „
4,0 „	0,0407 „	0,2013 „	0,0409 „

¹⁾ Bemerkung. Das Verfahren, nach der ersten Fällung die Mutterlauge unfiltriert zu dekanieren, ist bei größeren Flüssigkeitsmengen zweckmäßig; kleinere kann man in gewöhnlicher Weise filtrieren, nachdem sie sich genügend geklärt haben. Ein geheiztes Filter ist zu empfehlen.

Über die bromatometrische Bestimmung des Ferroeisens.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.

(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

[Eingegangen am 27. Juli 1938.]

Die Eisenbestimmung auf bromatometrischem Wege wurde von G. Frederick Smith und H. H. Bliss¹⁾ sowie auch von I. M. Kolthoff²⁾ untersucht.

Unsere Versuche zeigten, daß — wenn man einer schwach schwefelsauren EisenII-Lösung eine größere Menge Natriumbromid, Phosphorsäure und als Indikator eine Goldtrichloridlösung zusetzt und die so vorbereitete Lösung anwärmt — die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Ferroeisen und dem Kaliumbromat so sehr ansteigt, daß die bromatometrische Bestimmung des Ferroeisens ohne jede Schwierigkeit durchführbar ist.

Nun folgten Versuche zur Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen der oxydimetrischen Bestimmung des Ferroeisens mit Kaliumbromat. Es mußten bestimmt werden: Die Konzentration der freien Säure in der zu bestimmenden Lösung und die Menge des anzuwendenden Natriumbromids. Es mußte ferner ein Komplexbildner gefunden werden, um das während der Bestimmung entstehende Ferrieisen zu binden, und es mußte die Menge dieses Salzes bestimmt werden, die zur Anwendung gebracht werden soll, wie auch die Temperatur der Lösung während der Titration.

Die Versuche zeigten, daß in der stark angesäuerten Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner wird. Glatt verläuft die Reaktion zwischen dem Ferroeisen und dem Kaliumbromat in einer Lösung, die 5% Schwefelsäure enthält, wenn dieser Lösung von vornherein Natriumbromid zugesetzt worden ist. Zur Förderung des glatten Verlaufes der Reaktion wie auch im Interesse der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit wirken am günstigsten 1–3 g Natriumbromid in 50 ccm Lösung. Zur Bindung der während der Oxydation entstehenden Ferri-Ionen wird zweckmäßig Phosphorsäure angewendet. Einerseits soll nun zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit die Temperatur der Lösung während der Titration auf 60–70° C gehalten werden, andererseits aber ist bei dieser Temperatur das während der Bestimmung entstehende Komplexsalz, das Triferrihexaphosphat, stark labil, weshalb die Lösung bis zum

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 53, 4291 (1931). — ²⁾ Diese Ztschrift. 60, 448, 454 (1921).

Erreichen des Äquivalentpunktes nicht farblos bleibt, sondern von den erzeugten Ferri-Ionen eine hellgelbe Färbung annimmt. Diese Gelbfärbung ist aber hinsichtlich der Anwendbarkeit des Goldtrichlorids als Redoxindikator bedeutungslos.

In Verwendung dieser Ergebnisse wird die oxydimetrische Bestimmung des Ferroeisens mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung in Gegenwart von Natriumbromid und Goldtrichlorid als Redoxindikator in folgender Weise ausgeführt: Die zu bestimmende Ferroverbindung wird in n-Schwefelsäure gelöst; das Volumen wird auf 40 *ccm* ergänzt; dann wird die Lösung mit 10 *ccm* 25%iger Phosphorsäure und mit 3 *g* Natriumbromid versetzt und zuletzt wird 1 *ccm* 0,1%ige Goldtrichloridlösung hinzugefügt. Die auf diese Art vorbereitete Lösung wird auf 60–70° C erwärmt und so lange mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung versetzt, bis die vom frei werdenden Brom verursachte intensive Gelbfärbung erst etwa nach 5 Sek. verschwindet. Diese Gelbfärbung zeigt an, daß nach Zugabe von ungefähr 0,5 *ccm* Maßlösung die Reaktion beendet ist. Von nun ab wird die Maßlösung tropfenweise der Untersuchungslösung zugefügt, bis nach dem letzten Tropfen und nach einer Wartezeit von 5 Sek. die Färbung beständig wahrzunehmen ist und der Farbton der Farbe der Vergleichslösung entspricht. Die Vergleichslösung wird in folgender Weise hergestellt: In 40 *ccm* Wasser werden 3 *g* Natriumbromid gelöst; dann werden 10 *ccm* 25%ige Phosphorsäure und 1 *ccm* 0,1%ige Goldtrichloridlösung zugefügt.

Die in der Tabelle I angeführten Versuche wurden nach obigem Verfahren durchgeführt:

Tabelle I.

Eingemessen: Etwa 0,1 n-Ferrosulfat-Lösung ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)		
10,00 <i>ccm</i>	20,00 <i>ccm</i>	30,00 <i>ccm</i>
Berechnet: 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
9,91 <i>ccm</i>	19,83 <i>ccm</i>	29,74 <i>ccm</i>
Verbraucht: 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
9,92 <i>ccm</i>	19,83 <i>ccm</i>	29,71 <i>ccm</i>
9,93 „	19,81 „	29,72 „
9,91 „	19,83 „	29,73 „
9,92 „	19,84 „	29,72 „
9,91 „	19,83 „	29,72 „
Mittel: 9,92 <i>ccm</i>	19,83 <i>ccm</i>	29,72 <i>ccm</i>
Unterschied zwischen der berechneten und der verbrauchten Kaliumbromatlösung		
+ 0,01 <i>ccm</i>	± 0 <i>ccm</i>	– 0,02 <i>ccm</i>

Die geringe Abweichung zwischen den errechneten Werten und den titrimetrisch ermittelten Werten innerhalb einer Versuchsreihe läßt erkennen, daß die Reaktion richtig verläuft in dem Sinne, daß zwischen den verschiedenen Einwägen der Ferroeisenlösung und den zur Titration verbrauchten Kubikzentimetern der Maßlösung ein ganz bestimmtes Verhältnis besteht.

Zur Kontrolle der Zahlenwerte wurden 20 *ccm* der Ferroeisenlösung nach obiger Vorschrift, aber mit potentiometrischer Endpunktbestimmung¹⁾ und visuell mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die Resultate der Bestimmungen sind in der Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Eingemessen 20 *ccm* etwa 0,1 n-Ferrosulfat-Lösung ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$)

Potentiometrisch verbraucht: 0,1 n-KBrO ₃ -Lösung	Bei visueller Bestimmung verbraucht: 0,1 n-KMnO ₄ -Lösung
19,809 <i>ccm</i>	19,94 <i>ccm</i>
19,817 „	19,94 „
19,819 „	19,95 „
Mittel: 19,818 <i>ccm</i>	Mittel: 19,94 <i>ccm</i>

Unterschied im Verbrauch zwischen KBrO₃- und KMnO₄-Lösung 0,12 *ccm*.

Die Tabelle II zeigt, daß der Unterschied zwischen dem Verbrauch an 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung und dem an 0,1 n-Kaliumbromatlösung im Durchschnitt 0,12 *ccm* beträgt, d. h. 0,6%, obwohl beide Lösungen mit derselben 0,1 n-Thiosulfatlösung auf jodometrischem Wege kontrolliert und mit den so ermittelten Faktoren die Zahlen der verbrauchten Kubikzentimeter korrigiert worden sind. Diese Abweichung findet ihre Erklärung in folgendem:

Die Kaliumpermanganatlösung ist nicht beständig. Das Zersetzungsprodukt, das Mangandioxyd, bleibt teilweise in der Lösung in kolloidaler Form gelöst. Bei der Titerbestimmung mit Natriumthiosulfat wird infolge der oxydierenden Wirkung des Mangandioxyds auch eine dem Mangandioxyd entsprechende Jodmenge in Freiheit gesetzt, wodurch der Verbrauch an Thiosulfat größer ist als die dem in der Lösung befindlichen Kaliumpermanganat äquivalente Menge. Die oxydierende Wirkung des Mangandioxyds ist jedoch nicht so stark, daß es auch das Ferroeisen oxydieren würde. Es war daher zu erwarten, daß — wenn das Mangandioxyd durch Filtration entfernt wird — die 0,6%ige Ab-

¹⁾ Kolthoff führte die potentiometrische Bestimmung des Ferroeisens in salzsaurem Medium aus. Chem. Weekbl. 16, 450 (1919); Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 39, 209 (1920).

weichung zwischen den Werten der bromatometrischen Bestimmung und der Permanganatmethode verschwinden wird. Das kolloidale Mangandioxyd läßt sich nicht abfiltrieren; es koaguliert jedoch bei Siedehitze und wird dann filtrierbar. Als Filter dient ein Jenaer Glasfilter G 4.

Nun wurde eine 0,1 n-Ferrosulfatlösung wiederum titriert, und zwar eine Probe mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung, eine zweite Probe mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung, die, wie oben beschrieben, vorbereitet wurde.

Zur Vermeidung von Umrechnungen und von Bürettenkorrekturen wurde bei den Titrationen dieselbe Bürette verwendet. Die Resultate sind in der Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III.

Eingemessen : 20 *ccm* etwa 0,1 n-Ferrosulfat-Lösung ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

Verbraucht: 0,1 n-KBrO ₃ -Lösung	Verbraucht: etwa 0,1 n-KMnO ₄ -Lösung
19,82 <i>ccm</i>	22,61 <i>ccm</i>
19,81 „	22,62 „
19,82 „	22,60 „
Mittel: 19,82 <i>ccm</i>	Mittel: 22,61 <i>ccm</i>

Statt den Titer der Permanganatlösung zu bestimmen, wurden 19,82 *ccm* von der Kaliumbromatlösung und 22,61 *ccm* von der Kaliumpermanganatlösung abgemessen. Wenn die bromatometrische Methode und die Kaliumpermanganatmethode identische Resultate liefern, so müssen die Jodmengen, die von der oben angegebenen Menge der Kaliumbromatlösung bzw. Kaliumpermanganatlösung in Freiheit gesetzt werden, äquivalent sein und zu ihrer Bestimmung dieselbe Menge Thiosulfatlösung erfordern. Erwartungsgemäß haben 19,82 *ccm* Bromat- und 22,61 *ccm* Permanganatlösung äquivalente Mengen Jod in Freiheit gesetzt, und zwar wurden in je drei Parallelversuchen für beide Einwägen im Mittelwert 19,92 *ccm* Thiosulfatlösung verbraucht, womit erwiesen ist, daß die mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung ausgeführte Ferroeisen-Bestimmung genaue Werte liefert.

Über die bromatometrische Bestimmung des Thiocarbamids.

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.

(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 27. Juli 1938.]

Die quantitativen Bestimmungsmethoden des Thiocarbamids haben R. Cuthill und C. Atkins¹⁾ untersucht. Die Autoren haben verschiedene Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Cerisulfat, Chloramin, Hypojodit bei der Bestimmung von Thiocarbamid zur Anwendung gebracht.

Orientierende Versuche haben gezeigt, daß die quantitative Bestimmung des Thiocarbamids unter entsprechend gewählten Versuchsbedingungen vorteilhaft auch mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung durchzuführen ist. Die Reaktionsgleichung ist folgende:



Die weiteren Versuche haben gezeigt, daß die Titration direkt nicht ausführbar ist, da die Grundreaktion, besonders in der Nähe des Äquivalentpunktes, nicht genügend schnell verläuft. In dieser Hinsicht durchgeführte Versuche zeigten, daß — wenn 10 *ccm* einer 0,1 n-Thiocarbamidlösung, die mit Wasser auf 30 *ccm* verdünnt, mit 20 *ccm* rauchender Salzsäure versetzt und nun mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung titriert wurden — diese Lösung keine Gelbfärbung zeigt, bis die ersten 5 *ccm* der Maßlösung hinzugeflossen sind; nach einer weiteren Zugabe färbt sich die Lösung gelb. Sie verblaßt aber wieder nach längerem Stehen. Wenn der Versuch so wiederholt wird, daß nach der Zugabe von 5,0 *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung 1 g Kaliumbromid zugesetzt wird, so verschwindet die Gelbfärbung schnell. Momentan verschwindet aber die Gelbfärbung, wenn bei der Bestimmung genau wie vorhin verfahren, die Lösung jedoch vorher auf 40—50° C erwärmt wird. Wird die Titration nach der Entfärbung mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung weiter fortgesetzt, so zeigt die Lösung eine Gelbfärbung erst, nachdem weitere 5 *ccm* der Maßlösung zugeflossen sind. Diese wird vom ausgeschiedenen Brom hervorgerufen und ist beständig. Das Bromid spielt hier die Rolle eines Katalysators.

Bei den weiteren Versuchen wurde die Anwendung eines Redoxindikators angestrebt, um die Bestimmungen auch bei einer künstlichen Lichtquelle genau durchführen zu können. Als geeignet erschien zu diesem Zwecke das Goldtribromid.

¹⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 56, 5 (1937).

Weiterhin mußte ermittelt werden die Menge des Kaliumbromids, die als Katalysator anzuwenden ist, die Menge des hinzuzufügenden Redoxindikators, weiter die Art der freien Säure und ihre Konzentration in der Untersuchungslösung und zuletzt die Temperatur der Lösung während der Titration des Thiocarbamids mit Kaliumbromat.

Die durchgeführten Versuche zeigten, daß — wenn eine sehr geringe Menge Kaliumbromid angewendet wird — die Reaktionsgeschwindigkeit in der Nähe des Endpunktes der Reaktion, und zwar etwa 1—2 *ccm* vor diesem, stark herabsinkt und der Endpunkt dadurch nicht scharf zu beobachten ist. Wird dagegen viel Kaliumbromid angewendet, so zeigt sich zwar ein Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit; 0,2 *ccm* vor dem Endpunkt jedoch wird die Reaktion unscharf und der Endpunkt wird etwa um 0,05—0,10 *ccm* zu früh angezeigt. Auf Grund der gemachten Erfahrungen ist zweckmäßig 1 *g* Kaliumbromid als Katalysator anzuwenden. Als Redoxindikator bringt man am besten 0,5—1 *mg* Goldchlorid zur Anwendung. Auch für die Bildung des Komplexsalzes, des Kaliumtetrabromaurats, ist die erwähnte Menge Kaliumbromid günstig. Aus den Versuchen geht weiter hervor, daß als Säure vorteilhaft Salzsäure angewendet wird, und zwar nimmt man 20 *ccm* rauchende Salzsäure. Bei der Anwendung von wesentlich weniger Säure ist die Endreaktion unscharf, bei der Anwendung von mehr Säure wird ein Mehrverbrauch an Maßlösung beobachtet. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Thiocarbamid und Kaliumbromat wird durch Erwärmen der Lösung wesentlich erhöht. Am vorteilhaftesten ist es, die Reaktion bei 40—50° C durchzuführen, wobei nach dem Hinzufügen der letzten Tropfen Kaliumbromatlösung die Wartezeit sich auf 5—10 Sek. verkürzt.

In Anbetracht des oben Gesagten wird die oxydimetrische Bestimmung des Thiocarbamids mit 0,1 *n*-Kaliumbromatlösung in Gegenwart von Kaliumbromid als Katalysator und Goldtrichlorid als Redoxindikator zweckmäßig wie folgt durchgeführt: Die neutrale Lösung des Thiocarbamids wird auf 35 *ccm* verdünnt, erst mit 1 *g* pulverisiertem Kaliumbromid und dann mit 20 *ccm* rauchender Salzsäure versetzt. Nachher wird die Lösung auf 40—50° C erwärmt und 1 *ccm* einer 0,1%igen Goldtrichloridlösung zugefügt. Die in dieser Weise vorbereitete farblose Lösung wird mit 0,1 *n*-Kaliumbromatlösung versetzt, bis nach dem letzten Tropfen nach einer Wartezeit von jeweils 5—10 Sek. die Gelbfärbung bestehen bleibt und der Farbe der Vergleichslösung entspricht. Die Vergleichslösung wird auf folgende Weise hergestellt: Man löst in 35 *ccm* Wasser 1 *g* Kaliumbromid und versetzt diese Lösung mit 20 *ccm* rauchender Salzsäure und mit 1 *ccm* einer 0,1%igen Goldtrichloridlösung. Zuletzt wird mit soviel Wasser verdünnt, als bei der Titration Maßlösung verbraucht wurde, um ein annähernd gleiches Volumen wie das der titrierten Flüssigkeit zu erhalten.

Die in der Tabelle I angeführten Versuche wurden nach obigem Verfahren durchgeführt.

Tabelle I.

Eingemessen: *ccm* etwa 0,1 n-Thiocarbamidlösung
 10,00 | 20,00 | 30,00

Berechnet: *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung
 9,99 | 19,99 | 29,98

Verbraucht: *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung

10,01	19,99	30,00
10,00	19,98	29,99
10,02	19,98	30,00
9,99	19,99	29,99
10,00	19,98	29,98
10,00	20,00	29,99

Mittel 10,00

Mittel 19,99

Mittel 29,99

Unterschied zwischen der berechneten und der verbrauchten Kaliumbromatlösung

+ 0,01 *ccm*± 0 *ccm*+ 0,01 *ccm*

Die Tabelle I zeigt, daß die Abweichung zwischen den errechneten Werten und den Werten der titrimetrisch verbrauchten Maßlösungsmengen verschwindend klein ist. Dieser Umstand beweist, daß die vom Goldbromid indizierte und von Kaliumbromid katalysierte Reaktion richtig verläuft in dem Sinne, daß zwischen der Menge der eingewogenen Thiocarbamidlösung und der Menge der zu deren Titration verbrauchten Maßlösung eine strenge Proportionalität besteht.

Zur Kontrolle der Messungen wurden 20 *ccm* der Thiocarbamidlösung auch auf potentiometrischem Wege bestimmt. Die Versuchsergebnisse zeigt die Tabelle II.

Tabelle II.

Eingemessen: 20 *ccm* etwa 0,1 n-Thiocarbamidlösung

Verbraucht: *ccm* 0,1 n-Kaliumbromatlösung

Potentiometrische Bestimmung	Nach unserem Verfahren
19,984	19,99
19,978	19,98
19,995	19,98
19,984	19,99
	19,99
	20,00
Mittel 19,985	Mittel 19,99

Aus der Tabelle II ist zu ersehen, daß die Ergebnisse mit den nach unserem Verfahren erhaltenen Ergebnissen übereinstimmen.

Es wurden weiter Versuche von uns angestellt, ob auf Grund des oben Gesagten die mikrochemische Bestimmung des Thiocarbamids möglich ist. Diese Versuche wurden genau so wie die makrochemischen durchgeführt, jedoch in kleinerem Maßstab (1:10).

Die mikrochemische Bestimmung wurde bei Anwendung von Kaliumbromid als Katalysator und Goldtrichlorid als Redoxindikator auf folgende Weise ausgeführt: Die Untersuchungslösung wird in einen farblosen 25 *ccm*-Erlenmeyerkolben übergeführt und ihr Volumen auf 3 *ccm* ergänzt. Nun werden 0,1 *g* Kaliumbromid und 2 *ccm* rauchende Salzsäure zugesetzt. Nach dem Erwärmen der Lösung auf 40—50° C wird 0,1 *ccm* einer 0,1%igen Goldtrichloridlösung zugefügt. Die Titration wird gegen Ende mit Bruchteilen eines Tropfens durchgeführt und so lange fortgesetzt, bis nach einer Wartezeit von 5—10 Sek. der letzte Tropfen eine beständige Färbung verursacht. Die Vergleichslösung wird genau so dargestellt wie dies bei dem makrochemischen Verfahren beschrieben worden ist, jedoch in kleinerem Maßstab (1:10). In der Tabelle III sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle III.

Eingemessen: <i>ccm</i> 0,1 n-Thiocarbamidlösung		
1,000	2,000	3,000
Berechnet: <i>ccm</i> 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
0,999	1,999	2,998
Verbraucht: <i>ccm</i> 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
1,010	2,016	3,023
1,009	2,018	3,022
1,008	2,015	3,021
1,009	2,017	3,024
1,008	2,016	3,023
1,007	2,017	3,023
Mittel 1,008	Mittel 2,017	Mittel 3,023
Unterschied zwischen berechneter und verbrauchter Kaliumbromatlösung		
+ 0,009 <i>ccm</i>	+ 0,018 <i>ccm</i>	+ 0,025 <i>ccm</i>

Die geringe Differenz zwischen den parallelen Versuchen in den einzelnen Versuchsreihen weist darauf hin, daß der Endpunkt scharf beobachtet werden kann. Die Differenz zwischen dem Verbrauch an 0,1 n-Kaliumbromatlösung bei den Titrationen der verschiedenen Einwägen von Thiocarbamid einerseits und den aus den potentiometrischen Resultaten errechneten Werten andererseits kann aber bei den mikrovolumetrischen Bestimmungen als Korrektionswert in Rechnung gezogen werden mit Hinsicht darauf, daß zwischen der eingewogenen Thiocarbamidlösung und der Menge der zur Titration verbrauchten Maßlösung eine strenge Proportionalität besteht.

Über die Bestimmung kleiner Mengen von Eisen im Quecksilber.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 29. August 1938.]

Zur Bestimmung des in unreinem metallischen Quecksilber vorhandenen Eisens verlangt man in der industriellen Praxis eine raschere Methode als die gewöhnlich übliche, die in der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure, der Fällung des Eisens als Sulfid und in der darauf folgenden gravimetrischen oder colorimetrischen Bestimmung des so abgeschiedenen Eisens besteht.

Mit dieser Frage hat sich in letzter Zeit R. Kraus¹⁾ beschäftigt, indem er die auf Destillation des Quecksilbers in Glas- oder Porzellan-gefäßen und Bestimmung des Eisens im Rückstand gegründete Methode sowie das auf Extraktion des Eisens aus dem Quecksilber durch Salzsäure beruhende Verfahren nachprüfte. Da aber diese Methoden keine befriedigenden Resultate ergaben, brachte der genannte Verfasser schließlich auf Grund der Trennung beider Metalle durch fraktionierte Fällung mit Ammoniumhydroxyd in Gegenwart von Ammoniumchlorid eine Methode in Vorschlag, die ihm die schnelle Ausführung von Reihenanalysen mit befriedigender Genauigkeit gestattete.

Ein solches Verfahren erfordert jedoch noch verschiedene Manipulationen. R. Kraus macht selbst darauf aufmerksam, daß es nötig ist, die vollständige Abtrennung des Quecksilbers vorzunehmen, falls man das Eisen colorimetrisch bestimmen will, da das Vorhandensein von Quecksilber die Intensität der durch das Rhodanid in Gegenwart von Ferrisalzen hervorgerufenen Färbung beeinflusst.

In der Absicht, eine Bestimmungsmethode für das im Quecksilber enthaltene Eisen auszuarbeiten, die noch größere Vorzüge hinsichtlich der praktischen Anwendung und Schnelligkeit aufweist, habe ich eine Reihe von Versuchen durchgeführt, um in erster Linie festzustellen, innerhalb welcher Grenzen das vorhandene Quecksilber die durch die Reaktion zwischen Rhodanid und Ferrisalzen entstandene Färbung beeinflusst.

Bekanntlich ist das Mercurirhodanid in einem Überschuß von Ammoniumrhodanid löslich, indem beim Hinzufügen wachsender Mengen von Ammoniumrhodanid zu einer Mercuri- und Ferri-Ionen enthaltenden Lösung zuerst das weiße Mercurirhodanid ausfällt, worauf sich die rote Farbe des Ferrirhodanids zeigt; dann löst sich der Niederschlag und die

¹⁾ Angew. Chem. 50, 597 (1937).

Flüssigkeit wird wieder klar. Jedoch wird die Färbung der Lösung bei gleichen Versuchsbedingungen hinsichtlich der Mengen von Eisen, Salpetersäure und Ammoniumrhodanid durch die Menge des vorhandenen Quecksilbers beeinflusst. Bei meinen Beobachtungen, bei denen ich Mercuri-Ionen enthaltende Lösungen von Ferri-Ionen mit eben solchen aber quecksilberfreien Lösungen unter Verwendung gleicher Mengen von Salpetersäure und Ammoniumrhodanid mittels des lichtelektrischen Colorimeters nach B. Lange verglich, fand ich deutliche Abweichungen in der Färbung schon bei Gehalten an metallischem Quecksilber von etwa 0,02 g auf 100 ccm der zu untersuchenden Lösung. In dem uns interessierenden besonderen Fall ist eine solche Grenze offenbar zu eng gezogen, und zwar nicht nur, um die Gegenwart des Quecksilbers außer acht lassen zu können, sondern auch, um daran zu denken — wie dies meine ursprüngliche Absicht war — bei der colorimetrischen Bestimmung die Vergleichslösung auf denselben Quecksilbergehalt zu bringen. So konnte man nach Ausschluß des störenden Einflusses der Mercuri-Ionen, wenn die Kontrollflüssigkeit eine bekannte Menge von Ferri-Ionen enthielt, durch einen entsprechenden Zusatz eines Ferrisalzes die analysierte Flüssigkeit auf dieselbe Färbung bringen und dann aus der Differenz den Eisengehalt ableiten. Doch läßt sich ein solches Verfahren nicht durchführen, wenn man bedenkt, daß man im vorliegenden Fall von Mengen metallischen Quecksilbers ausgehen muß, die sich um 50 g herum bewegen, und daß man mit den gewöhnlichen Colorimetern insgesamt etwa 100 ccm Flüssigkeit untersuchen kann, weshalb der Zusatz von der zu analysierenden Flüssigkeit entsprechenden Quecksilbermengen in Gestalt von Mercurinitrat zur Kontrollflüssigkeit die Anwendung von so konzentrierten Lösungen erfordert, daß die experimentellen Fehler bei solchem Zusatz die obengenannte Grenze des Quecksilbereinflusses auf die Färbung erreichen. In der Tat haben die nach diesem Verfahren unternommenen praktischen Versuche kein befriedigendes Resultat ergeben¹⁾.

Bezüglich der Untersuchung, über die ich berichtet habe, muß ich noch bemerken, daß ich dazu auch durch die von H. N. Stokes und J. R. Cain²⁾ gemachten Beobachtungen ermutigt worden bin. Diese Verfasser hatten gefunden, daß das Hinzufügen von Kaliumpersulfat zu der Lösung, in der das Eisen colorimetrisch bestimmt werden sollte, ob schon es dazu beitrug, das Eisen auch in Gegenwart kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure im Ferrizustand zu erhalten, doch dadurch einen Übelstand mit sich brachte, daß das Persulfat mit

¹⁾ Die Hinzufügung der genau gewogenen Menge von festem Mercurinitrat, durch die man die Versuchsfehler unterhalb der oben angegebenen Grenze halten könnte, ist in der industriellen Praxis wegen der dazu erforderlichen Zeit nicht ratsam. — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 409 (1907); vgl. diese Ztschrft. 58, 224 (1919).

der von ihnen verwendeten Rhodanwasserstoffsäure reagierte, indem es eine gelbe Färbung verursachte, die bei der colorimetrischen Bestimmung störend wirkte. Die erwähnten Verfasser hatten jedoch ein wirksames Mittel herausgefunden, um diesem Übelstand abzuhelpen; sie fügten nämlich Mercurirhodanid in einer solchen Menge zu, daß die Verbindung $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HSCN}$ entstand, welche die störende Einwirkung des Persulfates dauernd hemmte. Es ist klar, daß in unserem Fall das Vorhandensein der Verbindung $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{HSCN}$ in der zu analysierenden Flüssigkeit ein günstiges Element für die colorimetrische Bestimmung dargestellt hätte.

Bei Abschluß dieser ersten Versuche konnte festgestellt werden, daß das skizzierte Verfahren, wenn es auch im vorliegenden Fall nicht in Frage kommt, sich als sehr geeignet erweisen kann, sobald die Verhältnisse zwischen Eisen und Quecksilber andere sind und es sich darum handelt, das Eisen in Gegenwart von Quecksilbermengen zu bestimmen, die, wenn auch nicht unwesentlich, da sie oben angegebene Grenze überschreiten, so doch nicht übermäßig groß sind.

Daraufhin wurden weitere Untersuchungen angestellt, und zwar extrahierte ich mittels Amylalkohols das Ferrirhodanid aus der gefärbten Lösung, die ich erhalten hatte, indem ich zu der zu analysierenden, Mercuri- und Ferri-Ionen enthaltenden Lösung einen Überschuß von Ammoniumrhodanid zusetzte, und zwar in solcher Menge, daß das zuerst gefällte Mercurirhodanid in Lösung ging und die charakteristische Färbung der Ferri-Ionen hervortrat. Doch abgesehen von den zur vollständigen Extraktion der gefärbten Verbindung erforderlichen langwierigen Manipulationen findet sich das Quecksilber auch im Amylalkohol-Extrakt vor, und sein störender Einfluß äußert sich dann während der nachfolgenden colorimetrischen Bestimmung.

So wurden weitere Versuche zur quantitativen Abtrennung des Eisens vom Quecksilber eingeleitet. Dabei wurden bei Anwendung von Pyridin vorzügliche Ergebnisse erzielt. Wenn man zu der die beiden Metalle enthaltenden Lösung einen Überschuß von Pyridin zusetzt, bis die Flüssigkeit dessen eigenartigen Geruch angenommen hat, bleibt das Quecksilber in Lösung, der größte Teil des Eisens aber scheidet sich, wenn genügend Eisen vorhanden ist, als Hydroxyd in flockigem Zustand ab, während das übrige Eisen in einer fein verteilten Suspension verbleibt und die Flüssigkeit gelb färbt. Wenn die vorhandene Eisenmenge sehr klein ist, kann das Hydroxyd ganz in der Flüssigkeit suspendiert bleiben, ohne sich sogleich in Flocken abzuscheiden. Auf jeden Fall erfolgt jedoch nach genügendem Stehen die gänzliche Abtrennung des Ferrihydroxyds in Flocken, und die Flüssigkeit wird vollkommen klar und farblos. Die zu einer vollständigen Klärung der Flüssigkeit erforderliche Zeit richtet sich nach dem Eisengehalt. So wird mehr Zeit benötigt, wenn alles

Hydroxyd suspendiert bleibt, während bedeutend weniger Zeit erforderlich ist, wenn sich ein Teil des Ferrihydroxyds sofort abscheidet. Beim Erwärmen geht die Ausscheidung schneller vor sich als bei gewöhnlicher Temperatur.

Die Abscheidung des Eisens erfolgt außerdem quantitativ, und die überstehende Flüssigkeit weist keine Spur von Eisen mehr auf.

Die Anwendung von Pyridin unterliegt jedoch der Bedingung, daß die zu analysierende Lösung keine Chlor-Ionen enthält, denn in diesem Fall fällt das Pyridin auch das Quecksilber als Verbindung $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2 HgCl_2$ aus¹⁾. Im vorliegenden Fall kann man diese Bedingung sehr gut erfüllen, denn das metallische Quecksilber kann mit Leichtigkeit und rasch durch verdünnte Salpetersäure in Lösung gebracht werden. Zu diesem Zweck hat sich eine Salpetersäure von dem spezifischen Gewicht von etwa 1,32 (50,71% HNO_3) gut bewährt; man kann sie leicht herstellen, indem man 2 Raumteile Salpetersäure (D 1,43) mit 1 Raumteil Wasser verdünnt. Die Salpetersäure (D 1,32) ist außerdem auch ein vorzügliches Lösungsmittel für etwa in metallischem Zustand vorhandenes Eisen, indem die Analysen-Lösung ohne Benutzung von Salzsäure hergestellt werden kann.

In der Praxis kann man folgendermaßen verfahren: Man versetzt etwa 50 g metallisches Quecksilber mit 80 ccm Salpetersäure (D 1,32) und läßt stehen, bis alles Quecksilber in Lösung gegangen ist, was etwa $\frac{3}{4}$ Std. in Anspruch nimmt. Dann bringt man die Lösung für ungefähr $\frac{1}{2}$ Stde. auf ein siedendes Wasserbad und erhitzt sie leicht bis zum Sieden. Nachdem man die Lösung vom Feuer genommen hat, fügt man einen Überschuß von Pyridin hinzu, so daß die Abscheidung des Ferrihydroxyds einsetzt oder die Flüssigkeit sich wenigstens gelb färbt, worauf man sie stehen läßt, bis sie ganz klar und farblos geworden ist. Das abgeschiedene Hydroxyd kann auf einem porösen Porzellanfilter gesammelt, dann wieder in Salpetersäure gelöst und gravimetrisch oder colorimetrisch bestimmt werden.

Die Methode bewährt sich auch bestens bei Abscheidung kleiner Eisenmengen — ich habe Versuche mit 100 ccm einer 0,0002% Eisen enthaltenden Lösung angestellt — und ist wegen ihrer Einfachheit und raschen Anwendung zur Ausführung von Reihenanalysen in der industriellen Praxis zu empfehlen.

Turin, Institut für Warenkunde der Kgl. Universität.

¹⁾ A. Monari, *Rev. Chim. med. farm.* **2**, 182 (1884); durch Jahresbericht 1884, S. 629.

Über die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in der Modifikation von Parnas und Wagner.

Von

J. K. Parnas.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Lwów.

[Eingegangen am 30. Juli 1938.]

Gelegentlich einer gemeinsamen Arbeit mit dem Glaswerk Schott und Gen., Jena, insbesondere mit Herrn Dr. Prausnitz, entstand der Entschluß, Erfahrungen über die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl zusammenfassend zu veröffentlichen. Es liegt mir dabei aber fern, eine ausführliche Studie darüber zu verfassen, was über diese Methode bereits veröffentlicht worden ist; manche Einzelheiten technischer Art werden Chemikern und Biochemikern zweifellos bekannt sein. Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl wird jedoch in so vielen Modifikationen ausgeführt, daß alle Abarten kaum dem Einzelnen bekannt sein können; dies ist auch aus dem Grund anzunehmen, weil sie in der Literatur so vieler Zweige der angewandten Chemie beschrieben sind. Verschiedene Kunstgriffe leben infolgedessen in der Tradition einzelner Laboratorien fort, ohne daß man weiß, von wem sie herrühren.

Ich habe vor Jahren — gemeinsam mit Richard Wagner¹⁾ — eine Mikroapparatur für die Ausführung der Destillation nach Kjeldahl angegeben, die seitdem eine recht große Verbreitung gefunden hat; das Eigentümliche dieser Methode ist, daß nach der Destillation mit eingeleitetem Wasserdampf die Entleerung des Destillationskolbens automatisch erfolgt. Die Destillationen können nacheinander schnell folgen, ohne daß der Apparat jemals auseinander genommen werden muß; die Abnutzung und Gefährdung des Apparates ist daher so gering, daß der Destillationsapparat nach Tausenden von Bestimmungen ganz unversehrt ist. Die Destillation des Ammoniaks war durch diese Apparatur befriedigend gelöst, und auch die Haltbarkeit der Veraschungskolben war bei Destillation in einem besonderen Apparat besser als bei Destillation aus den Aufschlußkolben.

Die beschränkte Haltbarkeit der Veraschungskolben erklärte mir Herr Dr. Prausnitz wie folgt: Wenn man in einem Kolben mit Schwefelsäure verascht und dann nach Zusatz von starker Natronlauge aus demselben Kolben das Ammoniak überdestilliert — und das ist früher und heute das am meisten verbreitete Verfahren — so werden die Kolben

¹⁾ J. K. Parnas und R. Wagner, Biochem. Ztschrft. **125**, 253 (1921); vgl. diese Ztschrft. **69**, 72 (1926).

durch die aufeinanderfolgende Wirkung der Säure und des Alkalis schnell aufgebraucht. Während der Veraschung wird nämlich durch die Wirkung der Schwefelsäure auf der Glasoberfläche eine Schicht von Kieselgel erzeugt, die als Schutzschicht wirkt und das Glas gegen weiteren Angriff durch Säure schützt, die aber durch Alkali aufgelöst wird. So wird nach Auflösung der widerstandsfähigen Kieselgelschicht während der Destillation mit Alkali immer wieder eine neue Glasschicht bloßgelegt¹⁾.

Ich führte Herrn Dr. Prausnitz unsere Apparatur vor; er schlug darauf vor, das Prinzip für einen Apparat anzuwenden, der für Destillationen normaler Aufschlüsse dienen könnte. Solche Makroapparate wurden von uns entworfen, von dem Jenaer Glaswerk ausgeführt und von uns erprobt. Da sie ausgezeichnet wirkten und den Mikroapparaten durchaus gleichwertig waren, ist eine Beschreibung vielleicht lohnend; im Zusammenhang damit sollen auch verschiedene Erfahrungen und technische Winke mitgeteilt oder in Erinnerung gebracht werden.

Unsere Methode besteht, neben einem nichts Besonderes aufweisenden Veraschungsverfahren, aus einer sehr schnellen Destillation des Ammoniaks, wobei die Destillationen sehr schnell aufeinander folgen können. Die automatische Entleerung des Destillationskolbens erfolgt innerhalb von 20—30 Sek., die darauffolgende Füllung ist in etwa 40 Sek. fertig, so daß die nächste Destillation beginnen kann. Die Destillation dauert bei der Mikromethode 1,5—2,5 Min., bei der Makromethode 4,5 Min.; das ist eine Zeitdauer, die für die Titration und die Vorbereitung des nächsten Aufschlusses zum Einfüllen in den Destillierkolben ebenfalls gebraucht wird. Es ist aus diesen Angaben zu ersehen, daß unser Destillationsverfahren mit einem einzigen Destillationsapparat sowohl einzelne Bestimmungen als auch Massenbestimmungen ohne Zeitverlust bewältigen kann.

Dies leuchtet für eine einzelne Bestimmung ohne weiteres ein. Hat man aber Dutzende von Bestimmungen auszuführen, so stellt sich der Arbeitsplan bei Anwendung von Batterieapparaten (z. B. Straßburger Modell für 6 Destillationen, vgl. Katalog Nr. 100 von Lautenschläger Nr. 4397, für 4, 6 oder 12 Bestimmungen; oder Apparat nach Kjeldahl, derselbe Katalog, Nr. 4402 für 6 Bestimmungen; oder nach R. v. Jaksch, derselbe Katalog, Nr. 4408) etwa folgendermaßen. Man füllt die Aufschlüsse, Wasser und Alkali in den Apparat und setzt die Destillation in Gang. Wenn das Ammoniak übergetrieben ist, nimmt man die Vorlagen ab, unterbricht die Destillationen und führt die Titrations aus. Dann nimmt man die Destillationskolben ab, entleert sie, füllt wieder ein und beginnt die Destillation von neuem; oder aber man titriert, während die

¹⁾ Es sei daran erinnert, daß Kjeldahl ursprünglich die alkalisierten Aufschlüsse aus Kupferkolben mit Glasaufsätzen destilliert hat, die später auch durch eiserne Kolben ersetzt worden sind. Man findet sie heute in Katalogen nicht mehr.

nächste Folge der Destillationen schon im Gang ist. Bei unserem Verfahren — mit einem Apparat — fällt die Destillation einer Probe in die Zeit der Titration der vorhergehenden und der Vorbereitung der nächsten Probe; daher leistet ein Apparat dasselbe wie eine Batterie, die von einem einzelnen Analytiker bedient wird.

Dadurch wird der Apparat sowohl dort zweckmäßig verwendet, wo einzelne Bestimmungen ausgeführt werden, als auch bei Betrieben mit Massenbestimmungen; die Zeit, die eine Analyse in Anspruch nimmt, hängt nicht von der Zeit ab, welche die Destillation dauert, sondern nur von der — bei allen Verfahren gleichen — Vorbereitung und Titration.

Die Veraschung.

Die Fragen der Veraschung für die Kjeldahlmethode sind vor kurzem sehr ausführlich durch J. Milbauer¹⁾ untersucht worden. Ich verweise auf diese Veröffentlichung und die darin enthaltene lehrreiche Tabelle. In meinem Laboratorium wird verschieden gearbeitet. Entweder wird mit konzentrierter Schwefelsäure und Kupfersulfat erhitzt; diese Methode verwenden wir in der Regel bei Serienbestimmungen. Bei diesen kommt es nicht auf die Geschwindigkeit der Veraschung an und das Gemisch von Kupfersulfat und Schwefelsäure greift die Kjeldahlkolben nur wenig an. Wenn es auf Eile ankommt, hat es sich ganz ausgezeichnet bewährt, die Kombination von C. Arnold und K. Wedemeyer²⁾ (14 g Kaliumsulfat, 0,7 g Quecksilbersulfat und 0,7 g Kupfersulfat zu 100 ccm Schwefelsäure) anzuwenden.

Das von Milbauer empfohlene Gemisch von Mercurisulfat und seleniger Säure scheint nach der Darstellung des Autors ganz besonders wirksam zu sein.

Ein besonderes Kapitel wäre den Gemischen von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Katalysatoren zu widmen. Wenn man z. B. das Gemisch von O. Folin und L. E. Wright verwendet [100 ccm Schwefelsäure, 300 ccm Phosphorsäure (85%ig) und 50 ccm 6%ige Kupfersulfatlösung; zu 5 ccm dieser Mischung 2 ccm 10%ige Ferrichloridlösung], so ist die Veraschung von 5 ccm Harn in 4 Min. von dem Augenblick an fertig, in dem sich der Kolben mit weißen Dämpfen füllt. Dieses Gemisch wirkt also ausgezeichnet, aber es hat — wie alle Phosphorsäuregemische — den Nachteil, daß es alle Arten Kjeldahlkolben sehr stark angreift³⁾. Die Analysen werden dadurch gefährdet, falls man nicht immer

¹⁾ Diese Ztschrft. 111, 397 (1937/38). — ²⁾ Diese Ztschrft. 31, 525 (1892).

— ³⁾ Sowohl Pyrex- und Duran-Kolben, als auch in besonderer Weise vorbehandelte Durankolben sind nach 2 Stdn. Erhitzen mit diesem Gemisch durchlöchert; auch ist nach wenigen Minuten Kieselsäure aufgelöst, die das Spülen und Entleeren der Kölbchen etwas stört. Man kann aber immerhin in einem Kölbchen auch mit diesem Gemisch ein halbes Dutzend Veraschungen ausführen; die weiteren sind immer mehr gefährdet.

neue Kolben verwendet. Wir verwenden dieses Gemisch nur in solchen Fällen, in denen einzelne Analysen in kurzer Zeit ausgeführt werden müssen.

Die folgende Tabelle gibt Versuche von Frl. I. Mochnacka wieder, in denen die Angreifbarkeit der Kjeldahlkolben von 100 ccm Inhalt gemessen wurde. Die Kölbchen enthielten je 10 ccm Veraschungsflüssigkeit und ein Stückchen Quarz. Sie wurden auf dem Veraschungsgestell von Paul Haack erhitzt; die Zeit ist von dem Augenblick an gerechnet, in dem die „weißen Dämpfe“ der Schwefelsäure auftreten. Es sind Durankölbchen (A) und besonders vorbehandelte Kölbchen (B)¹⁾ aus demselben Glas untersucht worden. Zu der Schwefelsäure wurden 3 bis 4 Tropfen 10%ige Kupfersulfat-Lösung hinzugefügt. Die Kolben wurden nach dem Erhitzen gespült, getrocknet und gewogen.

Art des Kolbens	Flüssigkeit	Dauer des Erhitzens	Gewichtsabnahme g
A	Schwefelsäure mit CuSO_4	3 Stdn.	0,001
B	„	„	0,000
A	„	3 und 48 Stdn. bei Zimmertemperatur	0,002
B	„	„	0,001
A	Folinsche Mischung von Schwefelsäure und Phosphorsäure vgl. S. 263	10 Min.	0,223
B	„	„	0,053
A	„	10 Min., 1 Stde. bei 17°	0,056
B	„	„	0,074
A	„	2 Stdn.	durchlöchert
B	„	„	„

Es ist aus diesen Zahlen zu ersehen, daß die Veraschung mit Schwefelsäure allein, auch wenn sie Stunden dauert, die Kölbchen aus Duranglas fast nicht angreift; die Phosphorsäuremischung wirkt dagegen sehr zerstörend. Die Vorbehandlung des Glases erhöht die Resistenz gegen Schwefelsäure noch, macht aber gegenüber der Phosphorsäurewirkung wenig aus.

Wir haben es nicht für nötig befunden, von der alten Form des

¹⁾ Von dem Jenaer Glaswerk Schott und Gen. zu Versuchszwecken zur Verfügung gestellt.

Kjeldahlkolbens abzuweichen; ich möchte aber auf einige Punkte hinweisen, die sicher wesentlich sind. Ähnlich wie der Dampfentwickelungskolben müssen auch die Kjeldahlkolben getrocknet werden; dann hat man wenig Sorgen mit dem Stoßen. Als zusätzliches Mittel zum Verhindern des Stoßens verwenden wir Quarz, porös, nach Dennstedt, der bei der Kjeldahlveraschung das höchste Lob verdient. Wenn er mehr bekannt wäre, dann bliebe den Analytikern viel Ärger erspart. Die Quarzstückchen werden gesammelt, ausgeglüht und immer wieder verwendet. Glasperlen, Steinchen usw. habe ich immer als ganz unbrauchbar gefunden. Beim Verwenden der porösen Quarzstücke kommt Spritzen, Werfen usw. überhaupt nicht vor, besonders nicht, wenn man getrocknete Kjeldahlkölbchen verwendet. Wir haben es auch nicht für nötig befunden, die Kölben während des Digerierens zuzudecken.

Da die Veraschung und die Destillation getrennt vorgenommen werden, ist es unnötig, große Kjeldahlkolben zu verwenden, und man kommt bei der Analyse von Harn, Fäces, Nahrungsmitteln im allgemeinen mit 100 *ccm*- und 250 *ccm*-Kolben aus. Größere können allenfalls bei Stickstoffbestimmungen in landwirtschaftlichen Materialien benötigt werden, die wenig Stickstoff enthalten und beim Veraschen sich stark aufblähen; wir waren aber nie in der Lage, solche Kolben zu benötigen und arbeiten — auch im chemischen Praktikum der Mediziner — in der Regel mit 100 *ccm*-Kolben aus Duranglas. Als Gestell verwenden wir das Gestell von Parnas und Wagner, in dem man 6 Veraschungen vornimmt; es ist 34 *cm* lang. Die Vorrichtung zum Absaugen der Dämpfe ermöglicht es, auch dort zu arbeiten, wo man keinen Abzug zur Verfügung hat.

Das ursprünglich von Parnas und Wagner angegebene Veraschungsgestell war für kleinere (10 und 25 *ccm*-) Kjeldahlkölbchen oder Reagensröhren bestimmt, in denen früher oft verascht wurde (z. B. nach den Methoden von Folin). Das jetzt von Paul Haack in Wien hergestellte Gestell paßt bei denselben Dimensionen für 6 Kölben von je 100 *ccm*, und mit diesen kommt man, nach meiner Erfahrung, bei Untersuchungen physiologischer, medizinischer und chemischer Art immer aus. Für landwirtschaftliche Untersuchungen können andere, größere Kolben und entsprechende Gestelle notwendig sein.

Die Veraschungsgestelle sind mit Mikro-Bunsenbrennern ausgerüstet, die sehr fein zu regeln sind und die Kölben schonen. Wir stellen die Kölben direkt auf die Öffnungen der Eternitplatten ohne Benutzung von Metall- oder Netzunterlagen. Die Abzugsvorrichtung kann an dem Gestell nach Belieben benutzt werden; in Laboratorien, die Abzüge haben, ist sie entbehrlich.

Die Destillation.

Der Gedanke, das Wegkochen des Ammoniaks aus den alkalisierten und verdünnten Aufschlüssen durch Abtreiben mit Wasserdampf zu ersetzen, der in einem besonderen Kolben entwickelt wird, war keineswegs neu, als ihm F. Pregl¹⁾ im Jahre 1916 eine besonders bequeme Form gab. Wir finden dieses Prinzip z. B. schon in dem wohldurchdachten Apparat von H. Bremer²⁾ und in dem Batterieapparat von R. v. Jaksch³⁾. Der wesentliche Fortschritt im Apparat von Pregl besteht darin, daß der Wasserdampfstrom, der das Ammoniak aus der alkalischen Flüssigkeit entführt, seine Richtung wechselt; sein Weg ist unter einem Winkel von etwa 90° abgelenkt. Man kann daher die Destillation schnell führen, ohne befürchten zu müssen, daß Alkali aus dem Destillationskolben mitgerissen wird. Ein Nachteil des Preglschen Destillierkolbens besteht darin, daß er mit einem Schliff verschlossen ist, der eine besonders vorsichtige Behandlung erfordert⁴⁾.

Der Apparat von Parnas und Wagner⁵⁾, der im Jahre 1921 beschrieben worden ist, behält die äußere Form des Kolbens von Pregl bei, besteht aber aus einem Stück ohne Schliff. Ein zwischen dem Destillierkolben und dem Wasserdampfentwickler eingeschaltetes Gefäß ermöglicht die automatische Entleerung des Destillierkolbens. Wenn die Destillation beendet ist, stellt man den Brenner beiseite, der Wasserdampfdruck sinkt, und der Inhalt des Destillationskolbens wird in das Zwischenrohr abgesaugt, aus dem er abgelassen werden kann. Der Apparat ist dann zur nächsten Destillation bereit; die Entleerung dauert, wie erwähnt, etwa 20—30 Sek.⁶⁾.

F. Pregl hat in der zweiten Auflage seiner Quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 118 (1922), die Apparatur von Parnas und Wagner an Stelle seiner Apparatur gebracht, und die Methode hat in der Folge eine große Verbreitung gefunden. Die Apparatur wurde zuerst von Paul Haack in Wien hergestellt, dann von J. Szymanski in Lwów, von Rudolf Götze in Leipzig, von Pyrex-France u. a. Es hat sich

¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse (1916). — ²⁾ Ztschrft. f. Unters. der Nahrungs- u. Genußm. **1**, 316 (1898); vgl. diese Ztschrft. **42**, 441 (1903). — ³⁾ Klinische Diagnostik, S. 448 (1901). — ⁴⁾ Worauf F. Pregl selber aufmerksam macht. — ⁵⁾ a. a. O. — ⁶⁾ Dies hat zur Voraussetzung, daß die Verbindungen durch Gummistopfen dicht schließen; diese Zeit ist sowohl eigener Erfahrung entnommen als auch Beobachtungen des Vorgangs im chemischen Praktikum der Mediziner. Es ist eine entbehrliche und störende Komplikation, wenn man den Inhalt des Destillationskolbens mit einer Wasserstrahlpumpe absaugt. [So z. B. S. Z. Bartosiewicz, Biochem. Ztschrft. **289**, 55 (1936).] Man muß sich dann um einen Vorgang kümmern, der sonst ganz automatisch in kürzester Zeit erfolgt; und man erreicht dabei keine Beschleunigung der Entleerung. Vgl. auch meine Bemerkungen, Acta Biologiae experimentalis (Warschau) **XI**, 107 (1937).

im Lauf der 17 Jahre eigentlich keine Veranlassung ergeben, die Form des Apparates wesentlich zu ändern. Der Apparat hat in meinem Laboratorium eine Form angenommen, die ich für gut halte und die ich in allen Einzelheiten beschreiben möchte. Diese Einzelheiten wurden durch Erfahrungen korrigiert; Abweichungen davon, die meist aus Nachlässigkeit oder Willkür der ausführenden Glasbläser hervorgehen, verderben aber oft den Apparat. Ein Beispiel mag dies erläutern.

Die Veraschungsflüssigkeit, das Alkali und das Spülwasser werden durch den Trichter 8 (links in Abb. 23) durch das Röhrchen 13 und das Dampfeinleitungsrohr 12 in den Kolben 1 eingegossen. Das Rohr 13 muß enger sein als das Rohr 12, sonst fließt die Flüssigkeit im Rohr 12 hinauf in das Rohr 11 und kann in das Zwischenrohr 4 gelangen und verloren gehen. Unter keinen Umständen darf das Rohr 12 unterhalb des Eintritts in den Kolben 1 oder gar an der unteren Mündung verjüngt sein! Eine Aufblasung an der Verbindung von 13 und 12 verhindert alle Unfälle sehr wirksam.

Das Dampfeinleitungsrohr 12 soll von Anfang bis zu Ende von gleicher Weite sein und am tiefsten Punkt des Kolbens 1 etwa 1 mm über dem Boden münden; dies ist Vorbedingung für die völlige Entleerung des Destillationskolbens.

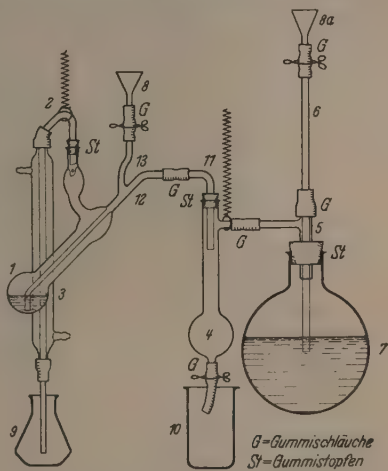


Abb. 23.

Ich füge diese Beispiele an, um zu zeigen, daß in der Apparatur alles einen bestimmten Sinn hat. Ich bin aber weit davon entfernt, wohl-durchdachten Modifikationen etwas vorzuwerfen, wie z. B. der von F. A. Hoppe-Seyler¹⁾, in der das Zwischenrohr als Dampfmantel das Destillationsrohr umgibt und zugleich die automatisch zurückfließende Flüssigkeit aufnimmt, oder elektrisch geheizte Dampfwärmer u. a. m.

Beschreibung des Apparates.

I. Der Mikroapparat (Abb. 23, 24, 25, S. 267, 268, 271).

Sowohl der Mikroapparat (Abb. 23) als auch der Makroapparat besteht aus folgenden Teilen:

- a) Dampfwärmer von 2 l Inhalt (7),
- b) Zwischenrohr (4),

¹⁾ Mikrochemie 10, 446 (1931/32); vgl. diese Ztschrft. 94, 138 (1933).

- c) Destillationskolben (Abb. 24) mit Einfülltrichter (Abb. 23, 1—12—13—8),
- d) Kühler (2—3),
- e) Vorlage (9).

Zuerst werden die Einzelteile beschrieben und dann Anweisungen über ihre Verbindung und Aufstellung gegeben.

a) Dampfentwickler (7). Der Dampf wird aus destilliertem Wasser über einem kräftigen Brenner entwickelt; allgemeinere Angaben darüber können nicht gemacht werden. Es kommt dabei auf den Gasdruck an; die Gasflamme soll so stark sein, daß in der Minute 10 *ccm* Wasser überdestilliert werden. Die bequemsten Dampfentwicklerkolben sind langhalsige Kolben aus Kupfer mit einer Halsweite von etwa 20 *mm*. In einem Gummistopfen ist ein Doppelrohr (5) befestigt, dessen äußerer

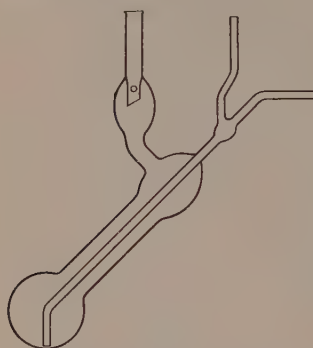


Abb. 24.

Destillationskolben für den Mikroapparat ($\frac{1}{2}$ der natürlichen Größe).

Mantel etwa 10 *cm* in den Kolbenhals hinunterreicht, und von dessen oberem Teil die Abzweigung den Wasserdampf zum Zwischenrohr leitet. Das innere Rohr (6) reicht bis zur Hälfte der Kugel, sein oberes Ende ist durch einen Gummischlauch an einen Trichter (8a) angeschlossen, durch den man Wasser nachfüllen kann. Der Schlauch ist abgeklemmt; durch Öffnen der Klemme kann man sich immer davon überzeugen, ob Dampf durch das Innenrohr auströmt, also ob das Wasser in dem Kolben unter die Hälfte der Kugel gesunken und nachzufüllen ist.

Die Wasserdampfentwicklung im Kupferkolben (7) erfolgt glatt und ruhig. In Ermangelung eines Kupferkolbens verwendet man am besten einen Kolben aus Duranglas oder Pyrexglas, der eine Größe von 1—2 *l* hat. Man muß aber dafür Sorge tragen, daß die Wasserdampfentwicklung ruhig und reichlich vor sich geht. Dafür mögen einige Hinweise nützlich sein.

Das beste Mittel gegen das Stoßen ist, den gläsernen Dampfentwicklerkolben abends zu entleeren und über Nacht im Trockenschrank trocknen zu lassen. Auf diesen Punkt hat O. Folin hingewiesen. Das Glas, dessen Oberfläche sich immer mehr „entwickelt“, belädt sich mit Gasen, die dem Siedeverzug entgegenwirken. Das beste zusätzliche Mittel, um den Siedeverzug zu verhindern, ist das Präparat „Quarz porös nach Dennstedt“ von Kahlbaum. Die Quarzstückchen können immer wieder verwendet werden, wenn man sie zusammen mit dem Kolben trocknet oder für sich ausglüht. Bei einer solchen Behandlung entwickelt sich der Dampf reichlich und gleichmäßig. Unter keinen Umständen

stelle man den gläsernen Dampfentwickler auf ein Drahtnetz! Eine Zeichnung aus dem Katalog von Goetze (1. Nachtrag 1926 zur Liste E 1919, Seite 44) ist in diesem Punkt irreführend. Sie ist in das ausgezeichnete Lehrbuch von K. Hinsberg und K. Lang¹⁾ übergegangen; dies macht es verständlich, daß die Autoren über die „meistens nicht sehr regelmäßige“ Dampfentwicklung klagen.

Falls das Leitungswasser flüchtige Basen enthält — man muß darauf prüfen — muß man den Wasserdampf im Glaskolben entwickeln, und zwar aus angesäuertem Wasser.

b) Als Zwischenrohr (4) verwenden wir ein „Chlorcalciumrohr“, dessen untere Erweiterung etwa 50 *ccm* faßt und in das 20 *mm* unterhalb des oberen Endes ein seitlicher Ansatz eingeschmolzen ist, durch den der Dampf aus dem Entwickler einströmt. Ein Gummistopfen in der oberen Öffnung trägt ein Glasrohr (11), das unter einem rechten Winkel gebogen ist und in das Zwischenrohr so hineinragt, daß sein unteres Ende unterhalb des seitlichen Ansatzes mündet. Am unteren Ende des Chlorcalciumrohrs befindet sich ein Gummischlauch, durch den der Inhalt des Zwischenrohrs abgelassen werden kann; wir klemmen den Gummischlauch nicht mit den üblichen chemischen Laboratoriumsklemmen oder Klemmschrauben ab, sondern mit einem kleinen chirurgischen Pean, der sich sehr schnell ansetzen und lösen läßt; dieser klemmt den Schlauch dicht ab.

c) Man verbindet das Zwischenrohr mit dem Destillationskolben (1) durch ein Stück Gummischlauch, und zwar nicht so, daß Glas an Glas stößt; man läßt vielmehr etwa 20 *mm* frei verlaufen. Man kann dieses Stück mit den Fingern eindrücken, wenn man den Destillationskolben füllt, falls die Eingußröhren falsch gebaut sind und nicht tadellos funktionieren. Die Konstruktion des Destillationskolbens ergibt sich aus der Zeichnung. Wenn Dampf durchgeleitet wird, dann spritzt keine Spur Alkali in den Kühler; die Ablenkung der Richtung und der Vorstoß an der oberen Mündung halten alle Spritzer zurück.

Ich habe es nicht für nötig befunden, den Destillationskolben durch eine Gasflamme besonders zu heizen oder ihn mit einem Vakuummantel zu umgeben. Die erste Vorschrift stammt von Pregl, die andere — in dem Haackschen Modell — von O. Dafert. Wenn der Kolben aus Jenaer Geräteglas dickwandig geblasen ist, dann ist er praktisch unverwüstlich. Auf die schon oben dargelegten Punkte lege ich besonderes Gewicht: das Dampfteinleitungsrohr (12) soll gleichmäßig 5—6 *mm* lichte Weite haben, die Abzweigung (13), durch welche die Flüssigkeiten eingegossen werden, höchstens 3 *mm* lichte Weite. Auf diese Abzweigung setzt man mit Hilfe eines weichen Gummischlauches einen kleinen Trichter (8); zwischen dem kurzen

¹⁾ Medizinische Chemie S. 368 (1938).

Hals des Trichters und dem Rohr ist der Schlauch etwa 15 mm frei und, wenn er entsprechend dickwandig ist — etwa $1\frac{1}{2}$ mm — dann steht der Trichter aufrecht; den Schlauch klemmt man auch mit einem Pean ab¹⁾.

d) Der Kühler (2—3). Das Kühlrohr (2) aus Jenaer Geräteglas der ursprünglichen Modelle ist später durch verschiedene andere Materialien ersetzt worden. Zum Beispiel wurde Silber benutzt, das besonders in der Methodik der Ammoniakbestimmung von J. K. Parnas und J. Heller²⁾ unumgänglich nötig ist. Silberne Kühlröhren hat schon R. v. Jaksch in seiner Kjeldahlapparatur verwendet. Die Silberrohre sind durch Zinnröhren ersetzt worden (in der von Paul Haack hergestellten Apparatur von Parnas und Wagner), und diese Zinnkühler leisten sicher ganz gute Dienste. Es ist besonders zu bemerken, daß sowohl die Kühler aus Silber als auch die Kühler aus Zinn dann ganz widerstandsfähig werden, wenn sie sich mit einer dünnen Sulfidschicht bedeckt haben, und dies vollzieht sich ohnehin sehr bald. Zweifellos sind aber Kühlröhren aus durchsichtigem Quarz am saubersten und in jeder Beziehung am besten; sie haben gegenüber den Metallkühlern nur den Nachteil, daß sie zerbrechlich, also nicht so ganz „foolproof“ sind. Ich empfehle also ein Kühlrohr aus Quarz von 6 mm lichter Weite und nicht mehr als 1 mm Wanddicke. Das Kühlrohr soll in seinem absteigenden Teil 60 cm lang sein; davon sollen 40—45 cm im Kühlmantel verlaufen, den man etwa 20 mm weit wählt. Das freie Mündungsstück des Kühlrohrs soll mindestens 12 cm lang sein. Das aufsteigende Rohr des Kühlers, das nicht über 10 cm lang sein soll, befestigt man in dem nicht viel weiteren oberen Stutzen des Destillierkolbens (1) so, daß es fast bis zur Verjüngung dieses Stutzens im Inneren reicht. Die Befestigung erfolgt am besten durch einen über das Kühlrohr gezogenen Gummischlauch von 3—4 cm Länge und 1 mm Wandstärke. Man steckt ihn so ein, daß er etwa 20 mm in den Stutzen reicht. Der Schlauch füllt dann den Spielraum (1 mm) zwischen Quarzkühlrohr und Stutzen aus und die Befestigung ist sehr sicher.

Das Kühlrohr ist so gebogen, daß zwischen dem aufsteigenden und dem absteigenden Rohr ein Abstand von 3,5 cm (bei dem Makroapparat aber 5 cm) ist; die Biegung des Kühlers dient dann als Bügel, an dem man die ganze Apparatur an einen Drahtaken aufhängt. Die Apparatur bedarf dann keiner weiteren Befestigung als einer Klemme,

¹⁾ Man kann auch den Trichter mittels weichen, dünnwandigen Schlauchs ansetzen und nach Einfüllen hängen lassen: er schließt dann genügend dicht, und der Inhalt des Destillationskolbens wird in das Zwischenrohr eingesaugt. Für das Einfüllen hebt man den Trichter mit der Hand. Dasselbe gilt für den Trichter auf dem Dampfentwickler. Man spart dadurch an Klemmen. — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 69, 368 (1926).

die den Dampfentwickler hält, und der Aufhängung an dem Kühler. Wir hängen den Kühler an einem Querarm des Stativs oder an einem Ring an einem Haken auf, der federt; auf diese Weise wird die ganze Apparatur beweglich, ohne daß die Sicherheit der Befestigung vermindert wird. Dadurch, daß man es vermeidet, die Teile der Apparatur festzuklemmen, erreicht man sowohl eine größere Bequemlichkeit in der Handhabung als auch eine größere Lebensdauer der Apparatur. Die Montierung des Mikroapparates zeigt die Abb. 25.

Während der Destillation regelt man den Kühlwasserstrom so, daß das Kondensat warm abläuft (die Temperatur sei etwa 60°). Es besteht absolut keine Gefahr, daß Ammoniak entweicht, solange die Säure in der Vorlage im Überschuß ist. Und bei der hier beschriebenen Methode überwacht man dies leicht.

e) Die Vorlage (9) kann jede beliebige Form haben (Becherglas oder Erlenmeyerkolben); am bequemsten ist ein Jenaer Kantkolben, den man zuerst in die schiefe Lage stellt, dann aufrecht. Unterhalb des Kühlers befestigen wir an einer Parallelmuffe ein Plättchen (oder eine Kachel); auf dem Plättchen steht die Vorlage, die bequem abgenommen werden kann. Bei der beweglichen Aufhängung des Kühlers ist es sehr leicht, die Vorlage abzunehmen und zu wechseln.



Abb. 25.

II. Die Makroapparatur (Abb. 26, 27, 28, S. 272 u. 273).

Sie besteht aus ähnlichen Teilen wie die Mikroapparatur, nur die Dimensionen sind verschieden. Es werden hier 80 ccm Wasser in 4,5 Min. durchgetrieben und kondensiert. Dazu ist ein starker Gaskocher notwendig; wir verwenden einen großen Radialgaskocher (z. B. Robert Goetze, Liste A 1924 Nr. 2303, Baird und Tatlock Nr. SC 880) oder ähnliche große Brenner. Form und Größe des Zwischenrohrs und des Destillierkolbens gehen aus der Zeichnung hervor. Die Kugel des Zwischenrohrs (4) faßt 250 ccm, die Kugel des Destillierkolbens (1) 500 ccm. Das Dampfleitungsrohr steckt direkt — es ist senkrecht nach unten

gebogen — im Zwischenrohr (4); es hat eine lichte Weite von 8 mm; eine Gefahr des Überströmens beim Eingießen besteht hier nicht.

Für Kühlrohr und Kühler des Makroapparates gilt dasselbe, was beim Mikroapparat gesagt worden ist; man kann aber bei dem Makro-

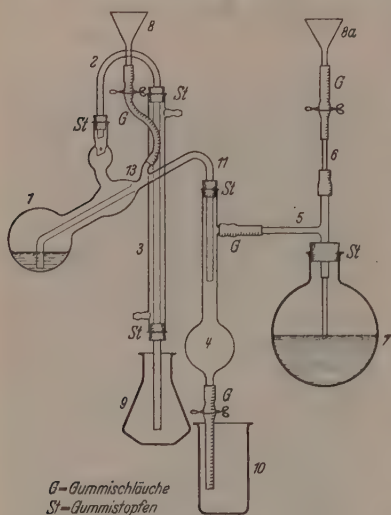


Abb. 26.

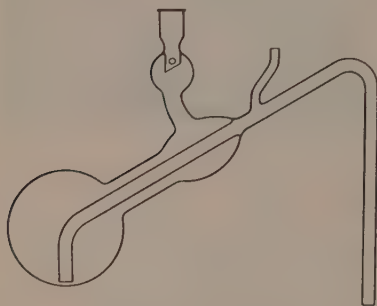


Abb. 27.

Destillationskolben für den Makroapparat
($\frac{1}{2}$ der natürlichen Größe).

beiseite. Man mißt in die Vorlage 50 ccm 0,1 n-Salzsäure¹⁾ ab und

apparat unbedenklich das Kühlrohr aus Quarz durch einen Kühler aus Glas ersetzen. Wenn aber der Apparat leistungsfähig sein soll, dann muß das Kühlrohr aus Glas dünnwandig sein. Hat es aber eine Wandstärke von 1,5 mm, dann muß man den Kühler mindestens 1,5mal länger nehmen, und das ist unbequem. Es ist deshalb am meisten zu empfehlen, trotz des höheren Preises ein Kühlrohr aus Quarz zu wählen.

Der Dampfentwickler (7) steht auf dem Radialbrenner und die Apparatur hängt an einem Querarm an Metallfedern, von denen die eine den Seitenarm des Zwischenrohrs, die andere den Bügel des Kühlrohrs trägt. Eine weitere Befestigung und Sicherung wird dadurch erreicht, daß der Einfülltrichter durch einen kleinen Ring gestützt wird.

Wir wollen nun den Gang der Destillation beschreiben. Man benutzt die mit Schwefelsäure veraschte Flüssigkeit. Wenn man z. B. 5 ccm Harn mit 5 ccm Schwefelsäure verascht hat, so mißt man 50 ccm Wasser im Meßzylinder ab und stellt diesen

¹⁾ Auf die von N. M. Stover und R. B. Sandin [Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 3, 240 (1931); vgl. diese Ztschrft. 88, 446 (1932)] sowie von E. W. Meeker und E. C. Wagner [Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 5, 396 (1933); vgl. diese Ztschrft. 101, 56 (1935)] empfohlene Methode des

versetzt sie mit Methylrot bis zur deutlichen Rosafärbung oder man verwendet den Tashiro-Indikator, Methylrot und Methylenblau, der in saurer Reaktion violett, in alkalischer grün ist¹⁾.

Der Dampfentwickler (7) wird angeheizt; man regelt die Flamme so, daß nur wenig Dampf durch die offene Mündung am unteren Ende des Zwischenrohrs (4) entweicht. Die Mündungen von 4 und nach 8 sind offen. Man spült den Inhalt des Kjeldahlkölbchens, mit 20 ccm Wasser verdünnt, in den Destillierkolben, indem man das Kölbchen noch zweimal nachspült, aber noch 5–10 ccm Wasser zurückläßt. Dann taucht man die Mündung des Kühlers in die Vorlage (9). Man gießt jetzt 30 ccm 30%ige Natronlauge²⁾ durch den Einfülltrichter, indem man dafür Sorge trägt, daß die Lauge möglichst unmittelbar in den Trichterhals gelangt, und spült mit dem Rest des Wassers nach. Man klemmt jetzt den Schlauch des Einfülltrichters (8) ab, dreht die Flamme des Brenners hoch und klemmt die Mündung des Zwischenrohrs bei 4 G ab. Die Destillation beginnt sofort; man wird sich (mit Lackmuspapier) überzeugen, daß das Ammoniak vollständig übergetrieben ist, wenn 80 ccm in die Vorlage getrieben sind, wenn also so viel



Abb. 28.

Destillat übergegangen ist, wie das Volumen der Flüssigkeit im Destillationskolben anfänglich beträgt. Die Destillation ist in 4,5 Min. beendet.

Auffangens des Ammoniaks in Borsäurelösung, in der es dann mit Salzsäure und Methylrot — bei bestimmten Volumen! — titriert wird, sei besonders aufmerksam gemacht. — ¹⁾ Tashiro-Indikator: 100 ccm 0,03%ige Methylrot-Lösung und 15 ccm 0,1%ige Methylenblau-Lösung. Der Indikator hat natürlich den Umschlag des Methylrots, der aber optisch durch die Beimischung des Blaus wirksamer in Erscheinung tritt: der Umschlag von Violett in Grün ist sehr deutlich. — ²⁾ 30%ige Natronlauge, die im Liter 20 g Natriumthiosulfat enthält. Das Thiosulfat fällt während des Kochens die als Katalysatoren angewendeten Metalle aus (Hg, Cu) und befördert dadurch den Zerfall der Ammoniakkomplexe. Dieses Rezept stammt von C. Neuberg-Hofmeisters Beiträge 2, 214 (1902); vgl. diese Ztschrft. 41, 716 (1902).

Man senkt die Vorlage (9) und läßt durch das abtropfende Wasser in einigen Sekunden die Mündung des Rohrs abspülen; dann spritzt man es von außen mit der Spritzflasche ab. Man hebt jetzt die Vorlage ab und dreht die Flamme ab; in höchstens 30 Sek. ist der Inhalt des Destillierkolbens (1) im Zwischenrohr (4), und wird in das Glas (10) abgelassen. Es ist ganz überflüssig, den Apparat irgendwie auszuspülen. Man zündet die Flamme wieder an, füllt die nächste Probe in den Destillierkolben und setzt die Destillation in Gang; man hat während dieser Destillation Zeit, die Titration der ersten Probe auszuführen und den Aufschluß sowie die Reagenzien für die nächste Destillation vorzubereiten. Während dies geschieht, ist die zweite Destillation beendet.

In der ursprünglichen Vorschrift von Parnas und Wagner war eine Spülung des Apparats nach der Destillation vorgesehen; wir haben aber gefunden, daß sie überflüssig ist. Es bleiben nach dem Überlauf der Flüssigkeit in das Zwischenrohr nur einige Kubikzentimeter in dem großen wie im kleinen Kolben zurück, die eine alkalische Reaktion haben, aber beim Eingießen der nächsten Probe der sauren Aufschlußflüssigkeit nur eine Abstumpfung bewirken, keinesfalls aber zu einer alkalischen Reaktion führen, die ein Entweichen des Ammoniaks verursachen könnte, bevor man durch Eintauchen der unteren Mündung des Kühlerrohrs (2) den Apparat abschließt.

Eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Mikrodestillation kann nicht gegeben werden; es kommt auf die Mengen der Schwefelsäure an, die im Aufschlußkolben bleiben. Wenn man bei Mikroarbeiten nicht mehr als 0,5 *ccm* Schwefelsäure verwendet, dann kann man, im Verhältnis der oben angegebenen Volumina der Reagenzien, mit einem Gesamtvolumen auskommen, das nicht mehr als 10—15 *ccm* beträgt. Destilliert man dann in dem Mikroapparat so, daß 8—10 *ccm* Wasser in der Minute übergehen (und mit 60° abfließen), dann ist die Destillation in höchstens 2 Min. beendet. Man wird sich mit Lackmuspapier davon überzeugen, daß 1,5 Min. meistens genügen. Hat man aber mehr Flüssigkeit eingegossen, so muß man sich allgemein daran halten, daß so viel Wasser überzutreiben ist, als das Volumen im Destillierkolben beträgt. Es ist einleuchtend, wie vorteilhaft es ist, überflüssiges Wasser beim Einspülen und Verdünnen zu vermeiden, da sonst größere Volumina zu titrieren sind, wodurch die Titration weniger genau wird.

Einige Bemerkungen sollen sich noch auf die Vorlage beziehen. Es ist ganz unnötig, die Vorlage an den Kühler dicht anzuschließen und irgendwelche Maßnahmen zu treffen, die vor Ammoniakverlusten schützen sollen. Auch ist es unnötig, den Inhalt der Vorlage vor Luftammoniak zu schützen, denn die Destillationen dauern nur kurze Zeit. Man wird sich während der Destillation davon überzeugen, daß — nachdem die Luft aus dem Destillationskolben vertrieben ist — die Flüssigkeit

der Vorlage im Kühlerrohr dauernd höher steht als außen; die Absorption des Ammoniaks erfolgt schon im Kühlerrohr. Die Einfachheit und Vollständigkeit des Abfangens des Ammoniaks stellt einen bedeutenden Vorzug dieser Methode dar gegenüber denjenigen Verfahren, die das Ammoniak durch Luft übertreiben oder durch kombinierte Wirkung des Luftstroms und des im Destillierkolben selber durch Heizen entwickelten Wasserdampfs. Die Entwicklung von großen Mengen Wasserdampf in einem besonderen Kolben und die dadurch erreichte Verkürzung der Destillationszeit stellt den Vorteil gegenüber denjenigen Methoden dar, bei denen man das Ammoniak mit den Wasserdämpfen wegkocht, die im Destillationskolben selber entwickelt werden.

Das hier näher beschriebene Verfahren hat also folgende Vorteile:

1. Sehr schnelles Abdestillieren des Ammoniaks in einer Anordnung, die Ammoniakverluste beim Einfüllen und bei der Destillation sowie beim Auffangen vollständig ausschließt.

2. Automatische Entleerung (und Reinigung) des Destillationsapparates, die es erlaubt, Destillationen vieler Proben in einem einzigen Apparat unmittelbar aufeinander folgen zu lassen.

3. Fehlen jeglicher Abnutzung des Apparates, im Gegensatz zu den Apparaten, in denen abwechselnd verascht und destilliert wird, und das Fehlen der Gefährdung des Apparats durch direktes Erhitzen. Der Apparat ist wirklich in der Arbeit unverwüstlich und die Destillationskolben erleiden höchstens nur Bruchschaden, wenn man sie fallen läßt oder gewaltsam zerbricht, nicht aber bei ordnungsmäßigem Gebrauch.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl mit dem Apparat von J. K. Parnas.

Von

R. Fresenius.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden.

[Eingegangen am 15. August 1938.]

Die Mikroapparatur von J. K. Parnas und R. Wagner¹⁾ ist seit mehr als anderthalb Jahrzehnten in Gebrauch und hat sich überall da bewährt, wo regelmäßig viele Mikrostickstoffbestimmungen nach Kjeldahl auszuführen sind. Ganz vor kurzem hat nun J. K. Parnas²⁾ eine Makroapparatur beschrieben und sein Verfahren auf die Makrodestillation des Ammoniaks übertragen. Einer Anregung von Herrn Dr. Prausnitz

¹⁾ Biochem. Ztschrift. **125**, 253 (1921); vgl. diese Ztschrift. **69**, 72 (1926).
— ²⁾ Diese Ztschrift. **114**, 261 (1938).

folgend, habe ich eine mir von dem Glaswerk Schott und Gen., Jena, zur Verfügung gestellte Apparatur in Gebrauch nehmen und damit von meinem Mitarbeiter H. Schnellenbach, der schon häufig mit dem Mikro-Parnas-Apparat gearbeitet hatte, eine Reihe von Destillationen ausführen lassen. Auf Grund der in unserem Laboratorium durchgeführten Versuche kann ich die Angaben von J. K. Parnas durchaus bestätigen. Die Destillation auch größerer Mengen von Ammoniak nimmt nicht mehr als $4\frac{1}{2}$ Minuten in Anspruch. In dieser Zeit ist alles Ammoniak quantitativ überdestilliert. Da die sinnreiche Vorrichtung des Apparates ein außerordentlich bequemes, rasches Entleeren des Destillationskolbens ermöglicht, kann sofort die nächste Bestimmung angesetzt werden. Während man diese destilliert, titriert man die erste Probe.

Im folgenden teile ich die Ergebnisse der Versuche mit, die H. Schnellenbach in meinem Laboratorium mit großer Sorgfalt durchgeführt hat. In mehreren Fällen habe ich die zu destillierenden Lösungen von einem anderen Mitarbeiter herstellen lassen, so daß Herr Schnellenbach ihren Gehalt vorher nicht gekannt hat.

I.

Untersucht wurde zunächst eine wäßrige Ammoniumchloridlösung, die im Liter 2,0000 g NH_4Cl enthielt.

50 *ccm* dieser Lösung wurden nach Zugabe von 30 *ccm* 30%iger Natronlauge destilliert; das Ammoniak wurde in 40,00 *ccm* 0,1 n-Salzsäure aufgefangen. Beim Zurücktitrieren der überschüssigen Salzsäure wurden 21,29 *ccm* 0,1 n-Natronlauge verbraucht. Hieraus errechnet sich für 100 *ccm* ein Stickstoffgehalt von 0,05242 g

Bei sieben Wiederholungen des Versuchs wurden gefunden:

0,05247 „
0,05242 „
0,05242 „
0,05236 „
0,05247 „
0,05242 „
0,05236 „

Mittelwert 0,05242 g N.

Theoretischer Wert 0,05237 „ N.

II.

Untersucht wurde eine wäßrige Ammoniumchloridlösung, die in 998,3 g 2,0726 g NH_4Cl enthielt. Der Gehalt der Lösung war dem Analytiker nicht bekannt.

Einwage: 50,6734 g Lösung, Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure 19,70 *ccm* = 0,05446% N,
 Einwage: 49,9624 g Lösung, Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure 19,43 *ccm* = 0,05448% N,

Einwage: 51,1190 g Lösung, Verbrauch an 0,1 n-Salz-

säure 19,90 ccm = 0,05453% N.

Im Mittel wurde gefunden ein Gehalt von 0,05449% N.

Theoretischer Wert 0,05436% N.

III.

Untersucht wurde eine wäßrige Ammoniumchloridlösung, die in 1026,1 g 93,10 g NH_4Cl enthielt. Der Gehalt der Lösung war dem Analytiker nicht bekannt.

Einwage: 5,4364 g Lösung, Verbrauch an 0,25 n-Schwefel-

säure 36,94 ccm = 2,380% N.

Einwage: 6,1334 g Lösung, Verbrauch an 0,25 n-Schwefel-

säure 41,62 ccm = 2,376% N.

Im Mittel wurde gefunden ein Gehalt von 2,378% N.

Theoretischer Wert 2,376% N.

IV.

Untersucht wurde der Stickstoffgehalt eines Weizenklebers. Die Untersuchung erfolgte, als die Analyse nach der üblichen Methode noch nicht abgeschlossen war.

5,0000 g Einwage wurden im Kjeldahlkolben aufgeschlossen; die Lösung wurde auf ein Volumen von 500 ccm gebracht; 25 ccm dieser Lösung wurden alkalisch gemacht und destilliert.

Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure 22,17 ccm = 12,42% N,

Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure 22,14 ccm = 12,41% N.

Von der gleichen Kleberprobe wurde aufgeschlossen 1,0110 g.

Der Verbrauch an 0,25 n-Schwefelsäure betrug 35,76 ccm = 12,39% N.

Nach der sonst hier üblichen Methode der Stickstoffbestimmung wurde im Mittel von neun Bestimmungen gefunden: . . . 12,48% N.

Bei sämtlichen Destillationen wurde die Destillationsdauer von $4\frac{1}{2}$ Minuten nicht überschritten.

Setzt man die Destillation über die vorgeschriebene Zeit ($4\frac{1}{2}$ Minuten) hinaus fort, nachdem man die Vorlage gewechselt und neue Säure vorgelegt hat, so wird Säure nicht mehr verbraucht, d. h. Ammoniak geht nicht mehr über.

Um festzustellen, ob auch größere Mengen Ammoniak während einer Destillationsdauer von $4\frac{1}{2}$ Minuten restlos übergehen, wurden 50 ccm verdünntes Ammoniak (D 0,96) mit Natronlauge überdestilliert und in starker Schwefelsäure aufgefangen. Nach $4\frac{1}{2}$ Minuten wurde die Vorlage gewechselt und das Destillat weitere $4\frac{1}{2}$ Minuten lang in 0,25 n-Schwefelsäure aufgefangen. Durch Rücktitration mit 0,25 n-Natronlauge konnte kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden.

Bei allen Titrationen wurde als Indikator der von Parnas empfohlene Tashiro-Indikator mit gutem Erfolg angewendet; dieser besteht aus einer Mischung von 100 *ccm* einer 0,03%igen Lösung von Methylrot und 15 *ccm* einer 0,1%igen Lösung von Methylenblau.

Eine Blindbestimmung ergab keinerlei Säureverbrauch.

Die von J. K. Parnas ausgearbeitete Apparatur kann ich auf Grund unserer Erfahrungen besonders für Reihenuntersuchungen sehr empfehlen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

P. Haas.

Mikrochemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe. J. Mika¹⁾ beschreibt in einer späterhin referierten Arbeit ein Mikrowasserbad

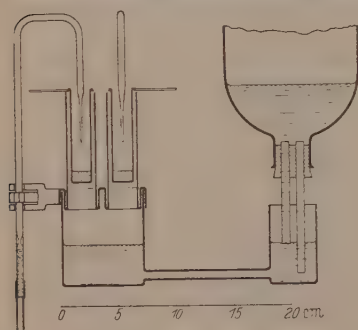


Abb. 29.

(Abb. 29), das im wesentlichen aus zwei kommunizierenden Kupfergefäßen besteht. In dem Deckel des größeren von beiden sind zwei weite Glasrohrstutzen befestigt, in die Titrireprouvetten mit Hilfe von gestielten Glasringen eingehängt werden. Die zwei U-förmig gebogenen Röhren aus Jenaer Geräteglas (in der Zeichnung ist nur eine dargestellt) dienen zum Aufblasen von Luft, die durch eine Wasserstrahlpumpe aus dem Freien angesaugt, mit Säure und Lauge gewaschen und durch Watte filtriert

wird. Das Wasserbad wird am besten mit destilliertem Wasser aus einer 2 l-Vorratsflasche (siehe die Zeichnung) gespeist.

In seinen Notizen zur präparativen Behandlung kleiner Substanzmengen beschreibt A. Soltys²⁾ urnenförmige Kölbchen mit konischem Boden und etwa 1 *cm* langem geraden Hals mit feinem Ausguß. Sie dienen zur Isolierung kleiner Substanzmengen durch Einengen verhältnismäßig großer Lösungsvolumina. Man erhitzt sie entweder in passenden Einsätzen auf dem Wasserbad oder in einem Drahtgestell, das auf einem durch ein Mikroflämmchen erwärmten Drahtnetz steht. Die ausfallende Substanz läßt sich in demselben Kölbchen umkrystallisieren. Die Kölbchen können in einem Block mit Bohrungen oder

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 319 (1936).

²⁾ Mikrochemie,

Molisch-Festschrift, S. 393 (1936).

in einem Drahtgestellchen bereitgestellt werden. — Zum ruhigen Abdestillieren kleiner Mengen Lösungsmittel benutzt man eine Siedecapillare mit einem Stiel, der etwas länger ist als das soeben beschriebene Kölbchen. Für das Abdampfen von Lösungsmitteln, die bei Wasserbadtemperatur nicht sieden, verwendet man einen Siedestein in Form eines Splitterchens von möglichst dicht gebranntem Ton, das an einen Glasfaden angeschmolzen wird. Es werden verschiedene Behelfe zum Arbeiten mit auskristallisierten Substanzen angegeben, u. a. eine Federfahne nach F. Pregl¹⁾ mit nicht eingekittetem Federchen. Ein Trichter mit einem Willstätterknopf, dem man durch Aufpressen des Glas-tropfens auf ein Drahtnetz eine geriffelte Oberfläche gegeben hat, wird in einer Absaugglocke nach J. Donau befestigt. Das Ganze bildet eine

Absaugvorrichtung. — Trocknen kleiner Substanzmengen im Vakuum bei höherer Temperatur: Der offene Trockenblock von F. Pregl wird auf die gewünschte Temperatur erhitzt und auf einem Dreifuß in einen Makro-Exsiccator gestellt. Man stellt eine Schale mit der zu trocknenden Substanz auf den Block und evakuiert. Man kann mittels

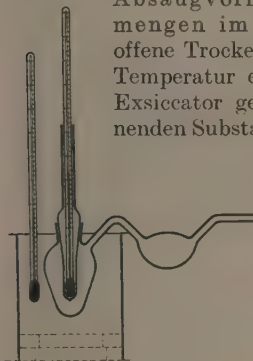


Abb. 30.

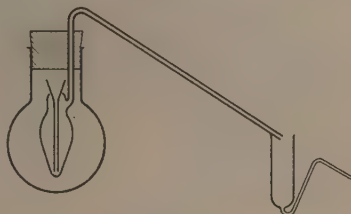


Abb. 31.

dieser Einrichtung auch geringe Lösungsmittelmengen unter langsamem Evakuieren aus dem beschriebenen Kölbchen abdampfen. Destillation: Ein verkehrt birnenförmiges Schliffkölbchen (Abb. 30) dient zum Abdestillieren kleiner Fraktionen aus 0,5 g oder einer größeren Menge einer hochsiedenden Flüssigkeit. Die angeschmolzene Vorlage ist mit einem Ausgußrohr versehen. Der hohle Schliffstopfen ist als Hülse für das Thermometer ausgebildet und am Ende zu einer kurzen, sehr feinen Capillare ausgezogen. Der Apparat ist in ein Luftbad, das aus einem abgesprengten Becherglas oder Zylinder hergestellt ist, so tief eingesenkt, daß der Ansatz des Ableitungsrohres mit erwärmt wird. Den Boden des Luftbades bildet eine dreifache Schicht von Drahtnetzen. Der in Abb. 31 wiedergegebene Apparat zur Wasserdampfdestillation kleiner Substanzmengen ist eine Mikroausführung eines Gerätes von E. Pozzi-Escot²⁾. Im größeren Kolben wird der Wasserdampf entwickelt (Siedesteine sind hinzuzugeben!); er streicht durch das eingeschmolzene

¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 158 (1930). —

²⁾ Ann. Chim. anal. appl. 9, 209 (1904); vgl. auch diese Ztschrift. 44, 40 (1905).

Trichterchen in das Kölbchen, in dem sich die Substanz befindet. Durch Neigen der Florentiner Vorlage nach der Destillation läßt man die schwerere Schicht aus der Capillare abtropfen. Die meisten der hier beschriebenen Geräte sind im Original abgebildet.

Beim Druckregler für die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung¹⁾ von H. Roth²⁾ sind die Glockengasometer, im Gegensatz zum Druckregler von F. Pregl, starr befestigt, die Laugengefäße aber senkrecht beweglich. Infolgedessen sind die Gasometer einerseits mit der Sauerstoff- bzw. Luftbombe nur durch ein zwischengeschaltetes Glasrohr verbunden, andererseits bilden sie ein Stück mit dem Dreivegehahn, so daß die Verbindungsschläuche fortfallen. Die beiden Glockengasometer (Abb. 32) sind auf Messingträgern befestigt. Der Gasdruck wird nach Lockern der Schraube durch Auf- und Niederschieben der in den Messinghülsen c gleitenden Zylinder b geregelt, in die die gläsernen Standgefäße a eingekittet sind.

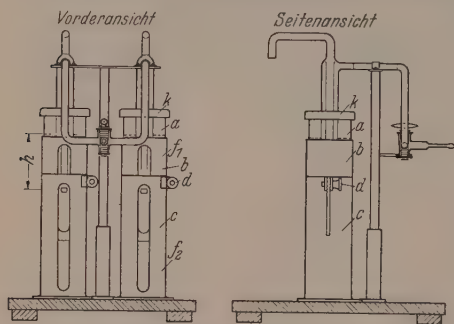


Abb. 32.

Die Gasblasen werden durch die Fenster f_1 , f_2 beobachtet. Jeder Glaszylinder ist durch eine lose Holzkappe k geschützt.

Um bei der Mikro-Kjeldahlbestimmung die Zersetzung der organischen Substanz und das Abdestillieren des Ammoniaks in demselben Kölbchen auszuführen, greift J. Unterzaucher³⁾ auf die erste Ausführung des Mikro-

Kjeldahlapparates von F. Pregl zurück, die mit einem Schliff versehen war. Unterzaucher verwendet ein Kölbchen aus Jenaer Geräteglas mit Normalschliff 20/10. Um Spritzverluste zu vermeiden, trägt das Kölbchen während des Aufschlusses einen Schliffaufsatz, der als stumpfwinkliges Röhrchen endet.

P. Haas.

Physikalische und physikochemische Methoden und Apparate in der Mikrochemie. Die Mikrobestimmung des Samariums von M. Servigne und E. Vassy⁴⁾ beruht auf einer von M. Servigne⁵⁾ angegebenen Methode zum Nachweis seltener Elemente, vor allem des Samariums, mittels kathodischer Phosphoreszenz. Dieses letztere Verfahren besteht darin, die Emission lichterzeugender Zentren von Elementen der seltenen Erden zu spektroskopieren, die in einem festen Lösungsmittel, z. B. in reinem Calciumwolframat, eingebettet sind und deren Photolumineszenz bei etwa 100° in einem Entladungsrohr erregt

¹⁾ Hergestellt von W. Vetter, Heidelberg. — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 373 (1936). — ³⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 436 (1936). — ⁴⁾ Compt. rend. **204**, 1566 (1937). — ⁵⁾ Compt. rend. **204**, 863 (1937).

wird. So kann man leicht die schmalen roten Haupt-Emissionsstreifen des Samariums bis zu Gehalten von 10^{-6} g Samarium/g Lösungsmittel erkennen.

Es wird nun versucht, dieses Verfahren unter Anwendung der üblichen spektrophotometrischen Methoden zu einer quantitativen Bestimmung jedes einzelnen Elementes der seltenen Erden, z. B. des Samariums, auszugestalten. Ausführung: Als Lichtquelle dient eine röhrenförmige Ampulle von 12 mm lichter Weite. In dieser Röhre werden die Proben auf gleichen, in regelmäßigen Abständen angeordneten Oberflächen verteilt. Die Proben bestehen aus möglichst homogenen festen Lösungen von Samarium in Calciumwolframat, die abgestufte Mengen von $1,07 \times 10^{-4}$ g bis $0,082 \times 10^{-4}$ g Samarium je Gramm Lösungsmittel enthalten. Das von einer bestimmten Stelle des Rohres ausgesendete Licht wird auf dem Spalt eines Spektrographen gesammelt, der im Gebiet von 6500 Å eine Dispersion von etwa 80 Å/mm ergibt. Die Emissionsspektren der untersuchten Stoffe und ein Eich-Emissionsspektrum werden auf dieselbe Platte (z. B. Ilford Hypersensitive Panchromatic) photographiert. Nach Messung der erhaltenen Spektren im Mikrophotometer werden Eichkurven entworfen. Es wird einstweilen der Spektralbereich berücksichtigt, der den schmalen Streifen mit dem Maximum bei 6357 Å enthält. Der Einfluß der Emission des kontinuierlichen Hintergrundes wird ausgeschaltet, indem vom Intensitätswert des Streifens der Intensitätswert des unmittelbar benachbarten kontinuierlichen Hintergrundes abgezogen wird. Im gemessenen Konzentrationsbereich ist die Intensität des Streifens der Samarium-Konzentration proportional. Die Meßgenauigkeit beträgt 5%.

Ausgehend von der selbst herstellbaren Mikroelektrode von G. Lehmann¹⁾, die im wesentlichen eine Gaskette im Wasserstoffstrom ist, konstruiert F. Fuhrmann²⁾ eine dauerhaftere Mikroapparatur für Chinhydronelektroden, die es ermöglicht, an wenigen Zehntel Kubikzentimeter Substanz im Bereich der p_H -Werte 4–9,5 rasch nacheinander Messungen des p_H -Wertes in einer gasdichten, mit sorgfältig gereinigtem Stickstoff gefüllten Kammer vorzunehmen. Das Substrat wird erst nach der Entlüftung mit Chinhydron versetzt.

Die Apparatur (Abb. 33) ist auf einem Stativ montiert. Das Elektrodengefäß A mit gasdichtem Innenschliff trägt am Oberteil

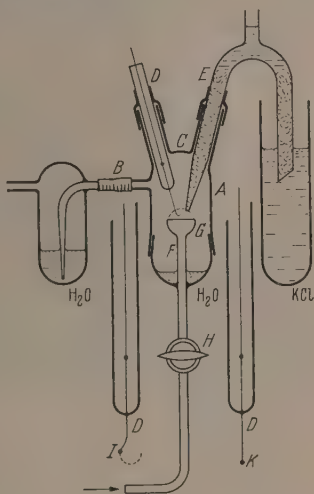


Abb. 33.

¹⁾ Biochem. Ztschrift. 139, 213 (1923). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 130 (1936).

den Rohransatz B zum Anschluß des Blasenzählers und die zwei Rohreinführungen C für die Elektrode D und den Agarheber E. In den Boden des Unterteiles ist ein mit Hahn H versehenes Gas-einleitungsrohr eingeschmolzen. Das Gas tritt aus der seitlichen Bohrung F aus, während das eigentliche Rohrende zugeschmolzen und zu einem schalenförmigen Tropfenträger G geformt ist. A ist 50 mm hoch und hat etwa 20 mm lichte Weite. Reagenzien: 1. Für das Kalomel-Halbelement nach L. Michaelis: a) Redestilliertes Wasser; b) Mercurchlorid Kahlbaum oder Merck (frei von Eisen und glühbeständigen Verunreinigungen); c) Kaliumchlorid Kahlbaum oder Merck „zur Analyse“; d) Reinstes Quecksilber; e) Mercuronitrat; f) 1%ige Salpetersäure. 2. Für den Agarheber: Ausgefauter, in Wasser ausgewaschener und wieder getrockneter „Fadenagar“ des Handels. 3. Golddoppelsalz LPW, Langbein-Pfannhauser-Werke (Leipzig-Wien): $\frac{1}{2}$ %ige wäßrige Lösung + 5% des dazugehörigen Leitsalzes. 4. Chinhydron; dieses hält sich unbegrenzt, wenn es in einem Fläschchen aus Jenaer Glas mit Schliffkappe unter einem Holzsturz aufbewahrt wird.

Vor der Füllung des Halbelements (kleine Type mit Luftblasenfänger) wird die Platinelektrode elektrolytisch in einem einfachen, mit „Hg“ bezeichneten Schliffapparat aus Jenaer Glas mit eingeschmolzenen Platinkontakten amalgamiert. Er ist im Original abgebildet. Man amalgamiert mit einer Lösung von 1 g (1 e) in (1 f) [Volumen ist nicht angegeben] unter 1 Min. langem Anschalten an eine Akkumulatorenzelle. Man füllt so viel (1 d) in das Elementgefäß ein, daß der Draht der vorher gewaschenen und an der Luft getrockneten Elektrode, die nun endgültig eingesetzt wird, etwa 2 mm untertaucht. Nun bereitet man aus 25 ccm heißgesättigter Lösung von (1 c) in redestilliertem Wasser und 1 g (1 b) eine Aufschwemmung und füllt davon soviel ein, daß sie über dem Quecksilber eine 15 mm hohe Schicht bildet. Nachdem sich das Kalomel vollständig abgesetzt hat, saugt man bis etwa 1 cm unter die obere Rohrabzweigung bei 70° gesättigte Kaliumchloridlösung rasch ein und sofort nachher so viel bei Zimmertemperatur gesättigte Kaliumchloridlösung, daß sie knapp an den Rohransatz reicht. Das Halbelement muß vor weiterem Gebrauch ruhen.

Der Kaliumchlorid-Agarheber E wird mit einer heißen Lösung von 1 g (2) in 50 ccm destilliertem Wasser gefüllt, die nach Lösung des Agars im Dampfschrank mit 5 g (1 c) versetzt worden ist. Die luftblasenfreie Füllung von E kann mit einem im Original beschriebenen und abgebildeten Gerät ausgeführt werden. Nach Erstarren des Agars wird E unter konzentrierter Kaliumchloridlösung aufbewahrt.

Die Chinhydronelektrode aus reinem Platin hat ein knopf- oder besser ein siebförmiges Ende (I oder K in Zeichnung 33, S. 281). Vor dem Gebrauch wird die Elektrode im Vergoldungsröhrchen „Au“ (gleich dem Gefäß „Hg“) mit 5 ccm (3) 5 Min. lang bei 4 Volt galvanisch vergoldet, gründlich gewaschen und in destilliertem Wasser aufbewahrt.

Von der Stickstoffreinigungsanlage (siehe Abb. 34) wird im folgenden nur das zum Verständnis wichtigste angeführt. Das Absorptionsgefäß C enthält Natriumhydrosulfidlösung (1:10), die mit etwas Methylenblau bis zur deutlichen Blaufärbung versetzt ist. Die Füllrohre M, L tragen Quetschhahnverschlüsse. D ist mit 10%iger Natronlauge gefüllt. Das Verbrennungsrohr enthält eine Netzrolle F aus Elektrolytkupfer und wird durch einen Langbrenner auf helle Rotglut erhitzt. Die Waschflasche G enthält eben gelb gefärbte wäßrige Jodlösung, während sich in der zweiten Waschflasche (H) 5%ige Kaliumjodidlösung befindet. Alle Schlauchverbindungen werden mit dickem Cellonlack bestrichen. Der Stickstoffstrom geht in der Richtung der in der Abbildung voll ausgezogenen Pfeile. Um F gelegentlich zu reduzieren, wird Wasserstoff aus einem Kippapparat in der Richtung der gestrichelten Pfeile durchgeleitet.

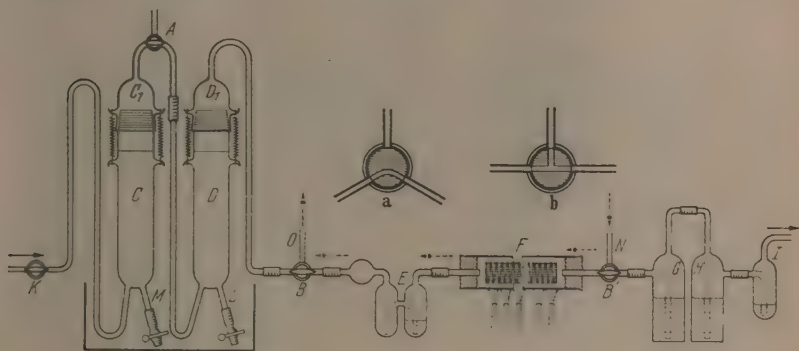


Abb. 34.

Ausführung der Messung: Die Meßvorrichtung wird, wie aus Abb. 33 (S. 281) ersichtlich, mit Schlauchstücken zusammengestellt, wobei man auch die Schliffe fettet, Blasenähler und A mit Wasser beschickt und D füllt. Man zieht D einstweilen so hoch, daß sein Ende 1 cm über G liegt; auf dieses bringt man etwa 0,2—0,3 ccm der Probeflüssigkeit. Das am Rande gefettete Becherglas „KCl“, in das der stumpfe Schenkel von E sowie (nicht gezeichnet) das Verbindungsröhrchen vom Kalomel-Halbelement und ein Thermometer reichen, wird mit konz. Kaliumchloridlösung gefüllt. Die Stickstoffreinigungsanlage, deren Kupfernetzrolle bereits erhitzt ist, wird angeschlossen und ihr Hahn K (Abb. 34) geöffnet. Dann stellt man H (Abb. 33) vorsichtig auf ein Tempo von 2–3 Blasen Sek. ein. Nun wird die elektrische Meßeinrichtung mit Brücke und Röhrenvoltmeter an die Elektrode und an das Halbelement angeschlossen. Nach 2 Min. langem Durchleiten des Stickstoffs werden die Chinhydronelektrode und die Heberspitze, ohne einander zu berühren, eingesenkt: das Chinhydron wird durch Drehen von D im Tropfen verteilt. Nach weiteren 3 Min. schließt man H und mißt bei gleichzeitiger Tempe-

raturablesung. Für Serienmessungen in kurzen Zeitabschnitten öffnet man A bei geschlossenem Hahn H, reinigt G, D und E, worauf die neue Füllung und Messung angeschlossen werden können.

In der beschriebenen Apparatur lassen sich auch Messungen mit der Wasserstoff-Platinelektrode gut ausführen. Man erhält jedoch in diesem Falle nur mit der Knopfelektrode K (Abb. 33, S. 281) konstant gute Werte. Biologische Probenflüssigkeiten sollen keinen zu hohen Salzgehalt und einen Eiweißgehalt von weniger als 2% haben. Die Substrate müssen schwefelwasserstoff- und schwefeldioxydfrei sein. Die Apparatur läßt sich, mit entsprechenden Zusätzen versehen, auch zur Messung von Redox-Potentialen verwenden. P. Haas.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas.

Anorganische Mikrochemie. Maßanalyse. Aus den Versuchen von J. Lindner¹⁾, eine maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in organischen Substanzen auszuarbeiten, ergibt sich die Notwendigkeit sehr gut haltbarer Titriersäuren und -laugen²⁾. Dieser Zweck wird für Laugen durch die von Lindner konstruierte Titriervorrichtung mit Kupferflasche²⁾ erreicht. Eine Flasche aus Feinkupfer von 3 l Inhalt dient für 0,05 n-Baritlauge und 5 ccm-Büretten, während eine 4 l-Flasche für 0,1 n-Baritlauge und 10 ccm-Büretten verwendet wird³⁾ (Abb. 35, S. 285). Die Nähte sind mit Silber verlötet, die Innenfläche ist versilbert. Die Mündung (lichte Weite mindestens 25 mm) ist mit einer stopfenartigen Kupferscheibe a verschlossen, deren oberer Teil ringförmig auf den Rand des Flaschenhalses aufgeschliffen ist³⁾ (Abb. 36, S. 285). Dazwischen liegt eine Gummidichtung, a wird durch eine Überwurfmutter niedergedrückt. In a sind Stativstab b und zwei Messingröhren c und d von je 9 mm äußerem Durchmesser eingelötet. Durch c führt die Silberrohre e. Sie ist oben in c eingeschraubt; in den oberen Teil von e ist das Überlaufrohr f eingekittet. Die Schraubenwindungen werden mit Hahnfett gedichtet. Über beide Verbindungsstellen wird ein Schlauchstück gezogen. Auf d sitzt das mit Glaskitt und Schlauchstück gedichtete Sicherheitsgefäß g, das rund 2 ccm der Baritlauge enthält. Der Stopfen, in dem das Natronkalkrohr h steckt, ist mit Glaskitt gedichtet. Das Gewinde in der Mitte von d (abgedichtet wie das an c) ermöglicht es, den Oberteil abzunehmen, um den Flüssigkeitsstand in der Flasche festzustellen. b trägt Klammern und Blechspangen zum Befestigen der soeben beschriebenen Teile und des Einsatzröhrchens i' am Natronkalkrohr i (Abb. 35). Das freie Ende eines zur Füllung dienenden

¹⁾ Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse (1935), (weiterhin als „Monographie“ bezeichnet). — ²⁾ J. Lindner, Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 301 (1936). — ³⁾ Hersteller: G. A. Scheid, Wien.

Saugschlauches an i' wird beim Stillstand des Apparates mit der Mündung von h' am unteren Ende von h verbunden. Die in die Bürette hineinragende Spitze von f ist so fein ausgezogen, daß die überlaufende Lauge den Bürettenquerschnitt nicht verschließen kann. Die Einrichtung und Handhabung der Bürette stimmen sonst vollständig mit der für Salzsäure beschriebenen¹⁾ überein.

In einem Abschnitt „Ursachen der Titeränderungen und ihre Vermeidung“ wird die Einrichtung der Kupferflasche begründet. Die

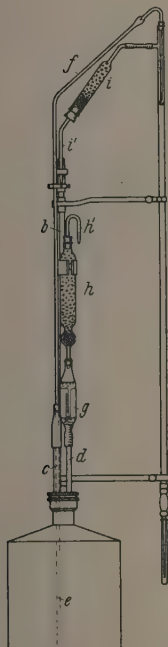


Abb. 35.

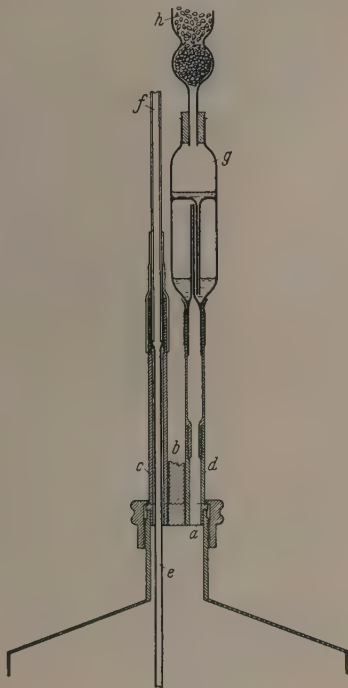


Abb. 36.

wichtigsten Vorteile der Kupferflasche liegen darin, daß ein Luftwechsel oberhalb der Titrierflüssigkeit weitgehend verringert und ein Herauslösen von Alkali und anderen Stoffen, insbesondere von Kieselsäure, aus der Flaschenwand ausgeschaltet wird. Der Verfasser empfiehlt, auch die Säurestandflaschen mit Natronkalkrohren zu versehen²⁾.

Die Titerlösungen werden nach den Angaben der Monographie, S. 233 ff., 336 ff. hergestellt. Bei der Titerstellung der Baritlauge beträgt der Unterschied bei Verwendung von Methylrot bzw. Phenolphthalein etwa 0,1% für 0,1 n-Lösung, etwa 0,2% für 0,05 n-Lösung³⁾. Mit längerem

¹⁾ J. Lindner, Monographie, S. 332. — ²⁾ Siehe auch Monographie, S. 207. — ³⁾ Monographie, S. 236.

Stehen wird der Unterschied größer und gibt einen Maßstab für die Brauchbarkeit der Lösungen. Der Inhalt der Kupferflasche ist noch bei einem Verbrauch bis zu $\frac{1}{4}$ der Füllung vollkommen klar und carbonatfrei. Bei Aufbewahrung in der Kupferflasche zeigt die Baritlauge durchweg bessere Übereinstimmung zwischen Methylrot- und Phenolphthaleintiter als bei anderer Aufbewahrungsart.

B. Norberg¹⁾ führt die Mikrobestimmung des Kaliums einsteilen in Gemischen von reinen Kalium- und Natriumchloridlösungen aus, wie sie schließlich bei der Mikrobestimmung der Alkaliensumme in Geweben vorliegen. Das Kalium wird aus alkoholischer Lösung als Chloroplatinat gefällt; dieses wird bei neutraler Reaktion gelöst und durch Kaliumjodid in Kaliumjodoplatinat übergeführt, das mit Natriumthiosulfatlösung titriert wird. Reagenzien: 1. Ungefähr 0,02 m-Platin-

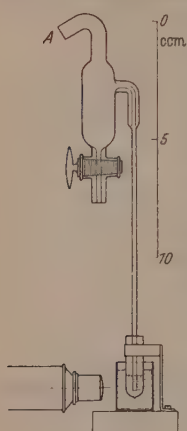


Abb. 37.

chlorwasserstoffsäurelösung, die bei Aufbewahrung im Eiskasten wenigstens 1 Monat lang haltbar ist. 2. Reiner absoluter Alkohol. 3. Phosphatpuffer vom p_H -Wert 6,98. 4. 2 n-Jodkaliumlösung (filtriert und ohne freies Jod). 5. 0,05 n-Natriumthiosulfatlösung, die am besten mit einer bekannten Kaliumchloridmenge, entsprechend wenigen Kubikmillimetern 0,01 n-Kaliumchloridlösung, unter den Versuchsbedingungen gestellt wird. Will man die Stellung mit Kaliumjodat u. a. vornehmen, so sind die Titrationswerte mit 0,905 zu multiplizieren. 6. a) Phosphatpuffer vom p_H -Wert 6,36. 4 ccm davon werden mit b) 6 ccm 0,04%iger Bromthymollösung gemischt. Die Mischung hält sich höchstens 1 Woche lang. Ausführung: Die Kaliummenge soll 10^{-5} bis $3,5 \times 10^{-4}$ Milliäquivalente betragen. Ein Natriumgehalt bis zu mindestens $1,5 \times 10^{-3}$ Milliäquivalenten ist ohne Einfluß. Die Probe wird in ein Röhrchen aus Jenaer Normalglas²⁾ (25×8 mm) gebracht, dessen Boden entweder konisch ist (Type C) oder einen Fortsatz von 2–4 mm Inhalt trägt (Type B). Das Volumen darf höchstens 100 cmm betragen. Mit einer Handpipette³⁾ werden 10 cmm (1) hinzugefügt und das Wasser wird bei 90–95° im Thermostaten abgedampft. Es werden 100 cmm (2) zugesetzt und der Niederschlag wird mit einer Platinnadel unter Bespülen der Röhrchenwand etwa $\frac{1}{2}$ Min. umgerührt. Die Nadel wird mit 2 Tröpfchen (2) nachgewaschen. Das Röhrchen wird mit einem Schlauchkappchen verschlossen, in einen Halter⁴⁾ gesetzt und 5 Min. bei 2000 Umdrehungen/Min. zentrifugiert. Nun wird das klare Überstehende mit der in Abb. 37 dargestellten Pi-

¹⁾ Mikrochim. Acta 1, 212 (1937); vgl. auch diese Ztschrft. 114, 238 (1938). ²⁾ K. Linderstrom-Lang und H. Holter, Ztschrft. f. physiol. Chem. 201, 9 (1931); Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 19, Nr. 4 (1931); vgl. diese Ztschrft. 99, 288 (1934). ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 112, 70 (1938). Diese Pipetten werden auch weiter unten verwendet. ⁴⁾ K. Linderstrom-Lang, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 21, Nr. 7 (1936); vgl. diese Ztschrft. 112, 145 (1938).

pette abgesaugt, die an einem Stativ befestigt ist. Die gut beleuchtete Spitze kann durch ein waagerecht liegendes Mikroskop bei 40facher Vergrößerung beobachtet werden. Das Röhrchen wird auf ein Titrier-tischchen von K. Linderström-Lang und H. Holter¹⁾ gestellt, das gehoben wird, bis die Pipettenspitze in die Flüssigkeit taucht. Man saugt am Schlauchmundstück der Pipette unter Kontrolle des Auges bis auf etwa 1 mm Flüssigkeitshöhe ab. Sollte man durch das Mikroskop erkennen, daß Teilchen von den Wänden losgerissen werden, so ist das Absaugen zu unterbrechen und das Zentrifugieren zu wiederholen. Gefäße der Type B werden zur besseren Beobachtung in einen Halter mit etwas größerem Mantelrohr gesetzt. Der Mantel enthält am besten Alkohol. Nach zwei Waschungen wird das Röhrchen $\frac{1}{2}$ Stde. bei 95° getrocknet. Der Niederschlag wird in 45 cm kochend heißer Lösung (3) gelöst. Der erste Anteil der heißen Flüssigkeit wird auf den Niederschlag geblasen, ohne die Fällung mit der Pipette zu berühren, das Übrige wird die Wände entlang ausgeblasen. Das Röhrchen wird verschlossen und 6–12 Stdn. stehen gelassen. Dann versetzt man mit 15 cm (4) und mischt mit einem Rührer nach Linderström-Lang und Holter. Bis zur Titration können 30 Min. bis höchstens 24 Stdn. verstreichen. Zur leichteren Erkennung des Umschlages wird die Titration in grünem Licht ausgeführt. Zur Erzeugung dieses Lichtes wird (6) in eine Küvette von 3 mm Schichtdicke vor die Milchglasscheibe der kleinen Lampe am Titriertischchen gebracht. (5) wird aus einer Mikrobürette [Type B²⁾] zugesetzt. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Probe bei Betrachtung in etwa 25 cm Abstand im Vergleich mit einem wassergefüllten Röhrchen keine Spur von Rosafärbung mehr zeigt. In 10 cm Abstand läßt sich dann noch eine ganz schwache Rosafärbung erkennen, die auf Zusatz von (5) verschwindet. Die Titration soll 3–5 Min. dauern. Der Höchstfehler bei Bestimmungen in reiner Kaliumchloridlösung beträgt $\pm 8,5\%$.

E. B. Sandell und I. M. Kolthoff³⁾ versuchen zunächst in allgemeiner Form eine Methode auszuarbeiten, mit der sehr kleine Jodidmengen durch die katalytische Beschleunigungswirkung des Jodids auf die Reaktion zwischen CerIV-Salz und Arsenit bestimmt werden können, vor allem neben anderen Halogeniden. Das Prinzip des Verfahrens ist chronometrisch, d. h. die CerIV-Salzlösung wird einem Überschuß von Arsenitlösung zugesetzt, die das Jodid enthält, und die Zeit bis zur vollständigen Reduktion des CerIV-Salzes gemessen. Der Endpunkt wird durch o-Phenanthrolin-Eisenkomplex angezeigt. Um die Wirkung von Fremdstoffen auszuschalten, wird der Jodgehalt der Probelösung in der Weise bestimmt, daß a) ein Teil dieser Lösung mit einer bekannten Jodmenge versetzt und die Katalysenwirkung dieser Lösung mit b) einem gleich großen Teil der Probelösung verglichen wird. (x = Menge Jodid-Jod in der Probe; a = bekannte zugesetzte Jodmenge; v_1 = ursprüngliches Volumen des die Probe enthaltenden Reaktionsgemisches; v_2 = Volumen des Reaktionsgemisches nach Zusatz der be-

¹⁾ A. a. O. ²⁾ K. Linderström-Lang und H. Holter, Compt. rend. du Lab. de Carlsberg 19, Nr. 14 (1933). ³⁾ Mikrochim. Acta 1, 9 (1937).

kannten Menge Jod-(Jodid)-Lösung und von soviel CerIV- und Arsenitlösung, daß deren ursprünglich vorhandene Mengen wieder hergestellt werden; t_1 = Reaktionsdauer mit Jodmenge x im Volumen v_1 ; t_2 = Reaktionsdauer mit Jodmenge $a + x$ im Volumen v_2). Unter der Annahme, daß die Reaktionsdauer der Jod-(Jodid)-Konzentration unter den angegebenen Bedingungen umgekehrt proportional ist, ergibt sich

$$x = \frac{av_1 t_2}{v_2 t_1 - v_1 t_2}.$$

Diese Formel läßt sich bei Anwesenheit einer genügenden

Probemenge vereinfachen. Siehe unter „Ausführung“.

Reagenzien: 1. 0,1 n-Natriumarsenitlösung, deren Herstellung im Original beschrieben ist. 2. Schwefelsaure 0,1 n-Ceriumammoniumsulfatlösung, deren Bereitung und Titerstellung im Original angegeben ist. 3. Kaliumjodidstandardlösung mit 10 γ Jod/*ccm*, in brauner Flasche wochenlang haltbar. 4. 0,001 m-Lösung von o-Phenanthrolin-EisenII-sulfat.

Die im folgenden beschriebene Ausführung gilt für eine Probe, die keine Bestandteile enthält, die mit CeriumIV-Salz oder Arsenit in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur reagieren. Organische Substanzen und eine Reihe von Ionen sollen abwesend sein. Die Störungswirkung dieser Ionen, die Behebung mancher dieser Störungen und die Bereiche, in denen einige dieser Störungen noch nicht zur Geltung kommen, sind im experimentellen Teil des Originals ausführlich beschrieben. Sollte die Probe nicht neutral oder schwach sauer sein, so ist sie mit jodfreier Salzsäure zu neutralisieren. Als Vorprobe auf Jodspuren mischt man 2 *ccm* (1), 1 *ccm* (2), 1 *ccm* 6 n-Schwefelsäure und 0,1 *ccm* (4) und läßt das Gemisch bei Zimmertemperatur stehen. Die gelbe Farbe soll binnen 24 Stdn. nicht verschwinden. Man bringt von der Lösung einer festen wasserlöslichen Probe ein Volumen, das 0,05–3 γ Jod enthält, in ein trockenes Titriergläschen (am besten 2×7 cm). Das Gewicht der Probe soll 0,1 g nicht überschreiten. Von einer als Lösung vorliegenden Probe verwendet man ein bekanntes Volumen, bei sehr kleinen Jodmengen womöglich unter 1 *ccm*. Man versetzt nun mit 2,00 ($\pm 0,01$) *ccm* (1), löst die (feste) Probe, gibt reines, jodfreies Natriumchlorid hinzu, wenn die Probe chloridfrei ist und weniger als 0,5 γ Jod enthält. Schließlich fügt man 1 *ccm* 6 n-Schwefelsäure (bei größerem Probenvolumen so viel, daß 1,5–2 n-Acidität hergestellt wird), und 0,10 *ccm* (4) hinzu. In ein zweites Gläschen (am besten 2×4 cm, mit Ausguß) werden 1,00 *ccm* (2) eingemessen. Wenn sehr geringe Jodmengen zu bestimmen sind, läßt man den Inhalt beider Gefäße die Temperatur eines Wasserbades von Zimmertemperatur annehmen, gießt den Inhalt von Gläschen 1 in Gläschen 2 und setzt eine Stoppuhr im Augenblick der Mischung in Gang. Man gießt das Gemisch rasch und möglichst vollständig in Gläschen 1, bringt dieses in das Bad und schüttelt gelinde, ohne das Gefäß mit der Hand zu erwärmen. Ist die Färbung stark verblaßt, so hält man das Gläschen bei guter Beleuchtung gegen einen weißen Hintergrund und stellt den Zeitpunkt fest, an dem zuerst ein rosafarbener Stich auftritt. In der Nähe des Endpunkts ist die Lösung zu schütteln. Bei langsamem

Umschlag empfiehlt es sich, eine Vergleichslösung zu verwenden, die die gleiche Menge Indikator wie das Reaktionsgemisch enthält; dieser Indikator ist durch eine Spur Cerisalzlösung in die blaue Form übergeführt worden. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung aus einer Mikrobürette mit soviel (3) versetzt, daß ungefähr das Doppelte bis Dreifache der ursprünglich vorhandenen Jodmenge gebildet wird, wenn letztere im Bereich von $0,5-2,5 \gamma$ liegt. Bei Jodmengen unter $0,5 \gamma$ setzt man $1-2 \gamma$ Jod zu. Man läßt das Gemisch $1-2$ Min. stehen, mißt in ein sauberes Gläschen $0,50 \text{ ccm}$ (2) auf $\pm 0,005 \text{ ccm}$ genau ein, fügt in einem Guß die abreagierte erste Lösung hinzu und bestimmt t_2 . Die Jodmenge in der Probe wird nach oben erwähnter Formel berechnet. Steht eine größere Probemenge zur Verfügung, so ist es besser, zwei gleiche Volumina der Probe zu verarbeiten und so vorzugehen, daß die endgültigen Reaktionsvolumina v_1, v_2 gleich werden: Man versetzt den ersten Anteil, der die Jodmenge x enthält, mit so viel Wasser, daß man das Höchstvolumen an Jodidlösung, das man zur 2. Hälfte zusetzen muß, ein wenig überschreitet. Nachdem nun t_1 in der ersten Probehälfte bestimmt worden ist, wird die 2. Hälfte mit einem geeigneten Volumen der Jodidlösung und so viel Wasser versetzt, daß das Gesamtvolumen ebenso groß wird wie das des ersten Anteils. Für jeden Anteil der Probe werden 2 ccm (1) und 1 ccm (2) zur Erzielung der Reaktionszeiten verwendet.

Unter diesen Bedingungen ist $x = \frac{a \cdot t_2}{t_1 - t_2}$. Der günstigste Bereich des Verfahrens liegt unter 1γ Jod. Man erhält noch mit $0,05-0,1 \gamma$ Jod brauchbare Ergebnisse. Die Jodkonzentration im Reaktionsgemisch soll im allgemeinen unter $1:2000000$ liegen.

P. Haas.

Anorganische Mikrochemie. Colorimetrie. Richard Berg, E. S. Fahrenkamp und W. Roebling¹⁾ beschreiben eine mikrophelometrische und eine mikrocolorimetrische Anwendung des „Thionalids“, das von den Verfassern bisher in der Makroanalyse und in der qualitativen Mikroanalyse verwendet worden ist. a) Nach dem nephelometrischen Verfahren lassen sich Kupfer, Quecksilber und Arsen in mineralsaurer Lösung bestimmen, wenn sie von den aus mineralsaurer Lösung durch Thionalid gefällten Elementen allein vorliegen. Als Reagens dient eine 1%ige Thionalidlösung in Eisessig. Ausführung: Die Probelösung von 15 ccm Gesamtvolumen wird nach Zugabe von 5 Tropfen 2 n-Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und sofort nachher mit 3 Tropfen Reagenslösung versetzt. Gleichzeitig wird unter denselben Bedingungen eine Lösung angesetzt, deren bekannter Gehalt dem der Probelösung angenähert ist. Nach 2–3 Stdn., bei kleinsten Mengen nach 5–6 Stdn., vergleicht man 5mal im Kleinmann-Nephelometer und bestimmt den Mittelwert aus diesen Ablesungen. b) Das colorimetrische Verfahren beruht auf der Reduktionswirkung des Thionalids und seiner Metallkomplexe auf die Molybdän- und Wolfram-

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 42 (1936); vgl. auch diese Ztschrft. 109, 306, 315 (1937).

Heteropolysäuren des Phosphors, wobei Molybdän- bzw. Wolframblau entsteht. Die Methode eignet sich besonders gut zur Thalliumbestimmung, die in natronalkalischer, cyanidhaltiger Lösung ausgeführt wird. Reagenzien: 1. 2 n-Natronlauge. 2. Zur Fällung: a) 10%ige Kaliumcyanidlösung. b) Frisch bereitete, 5%ige acetonische Thionalidlösung. c) Aceton, reinst. 3. Zur Colorimetrie: a) n-Schwefelsäure. b) 96%iger Alkohol. c) Phosphor-Wolfram-Molybdänsäurelösung, durch Erhitzen der Bestandteile unter Rückfluß im Schliffkolben hergestellt. d) Formamid reinst „Kahlbaum“. e) Farbskala aus Standardlösungen: Im Vergleich mit unbeständigen Farblösungen, die mit bekannten Thalliumlösungen unter den Versuchsbedingungen hergestellt worden sind, werden Dauervergleichsfärbungen durch Mischen wäßriger Farbstofflösungen (siehe im Original) bereitete und im Dunkeln gut verschlossen aufbewahrt. Ausführung: Etwa 3–5 *ccm* der ganz schwach sauren oder neutralen Probelösung werden mit je 0,5 *ccm* (1) und (2 a) alkalisch gemacht und in der Kälte mit 5–6 Tropfen (2 b) in einem Zentrifugengläschen vermischt, dann unter gelegentlichem Umrühren auf 5 Min. in ein Wasserbad von etwa 90° gestellt. Nach dem Erkalten wird 5 Min. zentrifugiert, das Überstehende durch einen Capillarheber entfernt, der Niederschlag mit 2mal 3 bis 5 *ccm* (2 c) aufgewirbelt und wieder zentrifugiert. Nach Abhebern der Waschflüssigkeit wird der Niederschlag durch 2 Tropfen (3 a) und 1 *ccm* (3 b) in der Wärme gelöst und die Lösung unter einmaligem Nachspülen mit 1 *ccm* warmem (3 b) und 1 bis 2mal 1 *ccm* warmem Wasser in ein Colorimetergefäß gebracht. Je nach der Menge des Niederschlags setzt man 1 bis 3 Tropfen (3 c) und 30 bis 40 Tropfen (3 d) hinzu und läßt nach Durchschütteln 15 Min. bei 40° stehen. Dann wird mit den Dauerstandards (3 e) eine Schätzung vorgenommen. Zur genauen Bestimmung werden nun A. eine zweite Probe der zu untersuchenden Lösung, B. eine dem geschätzten Gehalt entsprechende Thalliumsalzlösung von bekanntem Gehalt in oben beschriebener Weise verarbeitet; die entstandenen Blaufärbungen werden in einem empfindlichen Colorimeter verglichen. Die Methode gestattet auch die Bestimmung sämtlicher durch Thionalid fällbaren Metalle. Diese Niederschläge werden, anstatt mit Aceton, mit heißem Wasser ausgewaschen und in Pyridin gelöst; dann wird weiter wie oben vorgegangen.

Elektrolyse. Kleine Metallmengen werden von F. Hernler und R. Pfeningberger¹⁾ aus großen Flüssigkeitsmengen durch Elektrolyse in einem Apparat abgeschieden, in dem die Probelösung nicht wie in der Anordnung von B. L. Clarke und H. W. Hermance²⁾ einen Kreislauf ausführt, sondern über einen Heber aus einem Becherglas durch die Elektrolysierzelle strömt. Hier wird nur die endgültige Form der selbst herstellbaren Apparatur beschrieben (Abb. 38, S. 291). Die Länge jeder der hintereinander geschalteten Elektrolysierzellen beträgt 55 *mm*, der Durchmesser 10 *mm*; die oberen

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 218 (1936). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 91, 204 (1933); 111, 410 (1938).

Erweiterungen sind je 14 mm, die Einschnürungen je 8 mm weit. Auf letzteren ruhen die von oben eingeführten Kathoden. Die übrigen Röhren haben etwa 2 mm lichte Weite. Der mit einer Einstellrille und Gummibandsicherung versehene Glashahn im Heberrohr ist wie der eines Mikrozotometers ausgebildet. Das obere Stück der Ablaufröhre ist leicht abwärts geneigt. Über die waagerechten Stücke der Zuleitungsröhren sind Drahtnetzröllchen gezogen, um nötigenfalls unter diesen Stellen Mikrobrenner anzubringen. Als Kathoden dienen zylindrische Platinnetz-elektroden von 22 mm Höhe und 9 mm Durchmesser, die innen mit dünnem Platindraht sternförmig verflochten sind. Als Anoden dienen 0,5 mm starke Platindrähte, die zu Scheiben zusammengedreht sind und

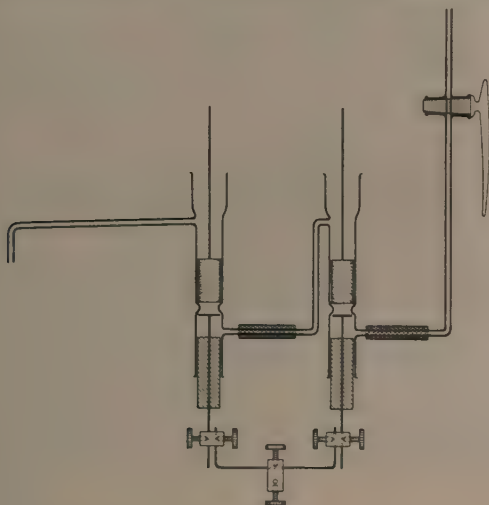


Abb. 38.

den Zellenquerschnitt fast ganz ausfüllen. Sie werden, in gut passenden Korken steckend, von unten an den Zellen befestigt.

Bisher wurde nur die Kupferbestimmung ausgeführt: Nach Einsetzen der Anoden wird der Apparat mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Dann wird der Heberhahn geschlossen und der Apparat in ein Stativ eingespannt. Man senkt den Heber bis an den Boden des Becherglases mit dem Elektrolyten und erwärmt die Flüssigkeit gegebenenfalls mit einem Bunsenbrenner auf 70°. Unterdessen werden die gemeinsam gewogenen Kathoden eingeführt. Man schaltet einen Strom von ungefähr 2 Volt ein und stellt die Durchflußgeschwindigkeit durch vorsichtiges Öffnen des Heberrohrhahnes ein. (Bei einem Durchgang von 1 l Flüssigkeit in 5–6 Stdn. fallen 22–24 Tropfen/Min. aus der Abflußröhre.) Die Spannung wird genau auf 2,2 Volt eingestellt, die beiden Mikrobrenner werden, falls nötig, entzündet. Bevor der ganze Inhalt des Becherglases

abgelaufen ist, spült man dessen Wände mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit destilliertem Wasser ab. Ist die Stromstärke auf Null gefallen, so werden die eingeklemmten Kathoden hochgezogen, mit Wasser abgespült, nach F. Pregl¹⁾ getrocknet und wie oben gewogen. Die Elektrolyse dauert bei 1 l Volumen höchstens 7 Stdn. Die Kupferwerte sind bis hinunter zu 100 γ befriedigend, was einer Grenzkonzentration von 1:10000000/l entspricht. Die Apparatur erfordert nur geringe Wartung.

P. Haas.

Mikrosublimation. A. Soltys²⁾ macht 1. kleine zusätzliche Angaben über Probesublimationen im Apparat von R. Kempf³⁾. Es wird hinsichtlich dieser Angaben auf das Original verwiesen. 2. Um eine Substanz durch Sublimation zu reinigen, nimmt man gewöhnlich ein gerades Sublimationsrohr im Metallblock (Abb. 39). Zähflüssige Substanzen werden mit wenig Asbestwolle aufgesaugt und

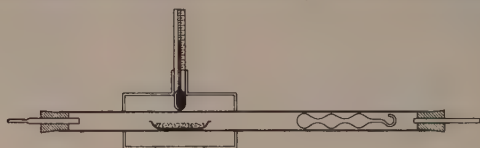


Abb. 39.

in das Schiffchen gebracht. Das eingekerbte Einsatzröhrchen mit Haken hält leichtflüchtige Sublimate zurück. Vor dem Erhitzen wird vorsichtig evakuiert. Erst wenn bei vollem Vakuum kein Schäumen mehr eintritt, wird die Temperatur langsam gesteigert. Von etwa 50° an kann man rasch auf die gewünschte Sublimationstemperatur erhitzen. Zum Ablösen feiner Anflüge wird das abgeschnittene Rohrstück mit einem Filtrierpapierstreifen in ein Erlenmeyer-Weithalskölbchen eingesetzt, das wenig Lösungsmittel enthält und dann erwärmt wird.

P. Haas.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio.

Zucker. Bei der Bestimmung der Salze bzw. der Asche in Dünn- und Dicksäften stellten M. Sanderova und K. Sandera⁴⁾ Abweichungen zwischen der konduktometrischen und der gravimetrischen Bestimmung fest. Diese Abweichungen beruhten sowohl auf der verschiedenen Umrechnung der Resultate als auch der Verschiedenheit der Einwägen und der Beschaffenheit der Substanz. Die Verfasser konnten

¹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 189 (1930). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 393 (1936). — ³⁾ Diese Ztschrift, 62, 284 (1923). — ⁴⁾ Ztschrift. f. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. 59, 345, 353 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 1981 (1935).

feststellen, daß eine Lösung von 26,0 g in 100 ccm befriedigende Resultate gab. Durch Anwendung von Faktoren können die Skalenteile des technischen Konduktometers direkt auf den Aschegehalt umgerechnet werden; die Verfasser fanden, daß bei einer Polarisation von 100 der Umrechnungsfaktor 0,0132 ist. Dieser Faktor ist von der Polarisation wenig abhängig und kann auch zur Aschebestimmung benutzt werden, ohne daß die Polarisation vorher bestimmt werden muß. Der Arbeit ist auch eine Tabelle der Faktoren zur Umrechnung des Aschegehaltes in Dick-säften mit Polarisationen von 52—67,5 beigegeben. Durch Einschaltung der nötigen Widerstände läßt sich der Aschegehalt auch ohne Umrechnung ablesen.

O. Spengler und K. Zablinsky¹⁾ empfehlen zur Aschebestimmung in Rohzuckerzeugnissen die konduktometrische Methode, da diese der chemischen Bestimmung nach der Sulfatmethode nicht nachsteht. Die konduktometrische Methode bietet noch den Vorteil, daß sie eine genauere Grundlage für die Ermittlung des Rendements gibt, da bei ihr gewisse Stoffe keinen Einfluß ausüben, die bei der Sulfatmethode mit erfaßt werden, für das Ausbringen des Zuckers aber ohne Bedeutung sind.

Zur Bestimmung der Aminosäuren gibt G. d'Orazi²⁾ an, daß diese optisch aktiv und linksdrehend sind, wodurch man bei der Polarisation einen Zuckergehalt findet, der niedriger ist als der wirklich vorhandene. Auf diese Weise können die unbestimmbaren Verluste teilweise erklärt werden. Die Bestimmung der Aminosäuren selbst kann man entweder nach S. P. L. Sørensen oder auch nach dem colorimetrischen Verfahren von H. Riffart³⁾ ausführen. F. Massa⁴⁾ hat die Bestimmung des Aminostickstoffs und des Stickstoffs der Glutaminsäure in der Melasse nach der Methode und mit der Apparatur nach D. D. van Slyke⁵⁾ ausgeführt. Außerdem gibt Massa auch eine eigene Arbeitsvorschrift an, welche es ermöglicht, in der Melasse mit ziemlicher Sicherheit die Gesamtmenge des Aminostickstoffs und 80—83% des Stickstoffs der Glutaminsäure zu bestimmen.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in Zuckerrüben und Zuckerfabrikations-Produkten erhält man nach H. Riehm⁶⁾ einen schnellen Aufschluß der Substanz, wenn man die modifizierte Kjeldahlmethode nach H. Lundin und J. Ellberg⁷⁾ anwendet. Dazu bedient man sich eines Gemisches von 3 Vol.-Teilen konz. Schwefelsäure und 2 Vol.-Teilen konz. Phosphorsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Der Aufschluß ist selbst bei den schwer aufschließbaren Zuckerrüben in 15—20 Min. beendet und die Destillation in etwa 10 Min. Riehm gibt an, daß die Methode für Massenuntersuch-

¹⁾ Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. 86, 660 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3217 (1936). — ²⁾ Ind. saccharif. ital. 28, 127 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 2144 (1935). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 73, 240 (1928). — ⁴⁾ Ind. saccharif. ital. 28, 97 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 2144 (1935). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. 52, 254 (1913). — ⁶⁾ Ztschrft. f. Zucker-Ind. Tschechoslowak. Rep. 60, 156 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 4222 (1936). — ⁷⁾ Vgl. diese Ztschrft. 94, 281 (1933).

ungen und zur Stickstoffbestimmung in Zuckerfabriken zu empfehlen ist, und führt weitere Einzelheiten in seiner Arbeit an.

Bei der Bestimmung des Zuckers in der Rübe hat M. Martaire¹⁾ festgestellt, daß die indirekt ausgeführte Untersuchungsmethode, die vom Rübensaft ausgeht, stets höhere Werte ergibt als die Digestionsmethode. Auch findet sich nur geringe Übereinstimmung zwischen dem experimentell bestimmten Saftvolumen und dem aus dem Zuckergehalt des Saftes und des ausgepreßten Rübenbreies berechneten.

Über den Einfluß der Nichtzuckerstoffe auf die Zersetzung der Saccharose während der Caramelisierungsprobe (Barley Kandis test) haben J. A. Ambler und S. Byall²⁾ Versuche angestellt. Da die Caramelisierungsprobe sehr verschieden ausgeführt wird, geben die Verfasser eine genaue Arbeitsvorschrift mit Angabe der Größe der zu verwendenden Gefäße und einer genauen Beschreibung aller Handgriffe sowie der bei der Probe einzuhaltenden Zeiten und Temperaturen. Nach den Versuchen verhindern solche Stoffe die Reduktion und vergrößern die Verfärbung, die in wäßriger Lösung alkalisch reagieren, während die sauer reagierenden Salze sowohl die Reduktion als auch die Verfärbung verstärken. Sauer reagierende Sirupe zeigen beim Erhitzen eine stärkere Inversion der Saccharose und eine geringere Caramelbildung, während beim Erhitzen alkalisch reagierender Sirupe die umgekehrte Erscheinung eintritt. In der Arbeit wird auch der Beweis dafür erbracht, daß Saccharose bei höheren Temperaturen einen Säurecharakter annimmt. Der Arbeit sind Tabellen über Gruppen von Salzen und organischen Stoffen sowie deren Wirkung auf die Inversion der Saccharose beigegeben.

Über die Clerget-Formel bei der Diastase-Inversion und ihre analytische Anwendung hat G. G. Kindt³⁾ eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. In dieser wird die Herstellung der Enzymextrakte und ihre Aktivität besprochen sowie die Bestimmung der Saccharose in Rübenschnitzeln und -säften mit Hilfe des Enzyms und die der Raffinose unter Verwendung von basischem Bleiacetat. Die dabei festgestellten Unterschiede führt Kindt auf den Einfluß des Bleiessigs auf die Polarisation zurück. Kindt hebt auch die Einfachheit der Diastasemethode und ihre praktische Anwendung hervor.

Den Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf den Clerget-Divisor haben O. Spengler, K. Zablinsky und A. Wolf⁴⁾ näher untersucht. Bei einer normalen Inversionszeit von 5 Min. und einer Temperatur von 60–70° wurde bei Raffinose keine Änderung der Linksdrehung gefunden, die in allen Fällen — 33,00 für das ganze Normalgewicht betrug. Wurde die Temperatur aber auf 75° erhöht, so trat eine merkliche Änderung der Linksdrehung ein. Eine Verminderung

¹⁾ Bull. Assoc. Chim. de Sucre et Distill. **53**, 609 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2625 (1936). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 168 (1935). — ³⁾ Ind. saccarif. ital. **28**, 571 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 552 (1936). — ⁴⁾ Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. **86**, 670 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3217 (1936).

der Inversionspolarisation wurde bei Herabsetzung der üblichen Salzsäurekonzentration (5 *ccm* Salzsäure [D 1,19] auf 100 *ccm* Lösung) beobachtet. Der Wert der Inversionskonstante für reinen Rohrzucker wurde zu 133,02 gefunden. Bei Zimmertemperatur ist die Inversion nach etwa 22 Stdn. beendet, doch ist die Polarisation in diesem Falle etwas höher als bei Anwendung von Wärme. Glucose zeigte keine Beeinflussung der Drehung, während eine Lävuloselösung, die kalt mit 5 *ccm* Salzsäure behandelt worden war, eine stärkere Linksdrehung zeigte als eine ebensolche ohne Salzsäure. Dagegen ergab eine Mischung von gleichen Teilen Glucose und Lävulose ohne Salzsäure eine stärkere Linksdrehung als mit Salzsäurezusatz. Mit Enzym invertierte Raffinade hatte einen niedrigeren Drehungswert als mit Salzsäure invertierte; doch erhöht ein Salzsäurezusatz die Linksdrehung einer mit Enzym invertierten Zuckerlösung.

Über die Beziehungen zwischen p_H -Wert und Hydrolysierbarkeit von Saccharose hat A. Chaudun¹⁾ ausführliche Untersuchungen angestellt, aus denen hervorgeht, daß eine Änderung des p_H -Wertes wohl stets von einer Änderung der Hydrolysierbarkeit begleitet ist, daß aber diese Erscheinung nicht durch eine einfache Beziehung ausgedrückt werden kann.

Über die Siedepunktserhöhung in Zuckerlösungen gibt H. Claassen²⁾ eine Berechnungstabelle für reine Zuckerlösungen für Drucke von 160, 380, 760 und 1470 *mm* Quecksilbersäule an. Die Tabelle umfaßt Zuckerlösungen mit Gehalten von 10—90% Zucker, Claassen hebt aber hervor, daß die angegebenen Zahlen bei Zuckergehalten von über 50% nicht mehr übereinstimmen. Die von ihm früher angegebenen Siedepunktserhöhungen für Dicksäfte und Sirupe stimmen bis zu einem Gehalt an 85% Trockensubstanz.

Die Bestimmung des Kaliumcarbonats in Destillationslaugen der Zuckerindustrie führt R. Pajetta³⁾ in nachfolgender Weise aus: Zuerst bestimmt man in bekannter Weise die Gesamtmenge des Kaliumoxyds, dann führt man die löslichen Natrium- und Kaliumsalze in Chloride über und bestimmt den Chlorgehalt. Nach Überführung der Bicarbonate in Carbonate und nach Entfernung der Ammoniumsalze bestimmt man den Gehalt an Kohlensäure. Durch Subtraktion des dem Kaliumoxyd entsprechenden Chlorgehaltes vom Gesamtchlor erhält man das an Natrium gebundene Chlor, woraus sich die an Natrium gebundene Menge CO_2 errechnen läßt, während die Differenz zwischen der gesamten Kohlensäure und der an Natrium gebundenen die an Kalium gebundene Menge CO_2 ergibt.

Zur Bestimmung reduzierender Zucker in Rohrzucker-melassen empfiehlt D. Lever⁴⁾ die Methode nach L. Eynon und

¹⁾ Bull. Assoc. Chim. de Sucre et Distill. **53**, 448 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1077 (1936). — ²⁾ Zentrbl. f. Zucker-Ind. **44**, 444 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2626 (1936). — ³⁾ Congr. intern. Quim. pura apl. **9**, VI, 247 (1934); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3605 (1936). — ⁴⁾ Intern. Sugar Journ. **38**, 181 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1077 (1936).

J. H. Lane¹⁾ als die einfachste und genaueste gegenüber den übrigen bekannten Methoden.

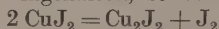
V. Harlay²⁾ weist darauf hin, daß Kupferoxydul mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung metallisches Silber quantitativ abscheidet nach der Gleichung



Deshalb kann man im Filtrat den Silberüberschuß mit Ammoniumrhodanid bestimmen. Sammelt man bei der Bestimmung nach Bertrand das Kupferoxydul in einem Glasfiliertiegel und behandelt es mit 20 ccm schwach saurer 0,1 n-Silbernitratlösung, so kann man im Filtrat nach Zusatz von 3 ccm konz. Salpetersäure + 2 ccm 10%iger Eisenalaunlösung den Silberüberschuß bestimmen. Die bei den Versuchen erhaltenen Ergebnisse zeigten gute Werte.

Eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen Saccharose in Gemischen mit reduzierenden Zuckern gibt E. Schapiro³⁾ bekannt. Er benutzt dabei die Widerstandsfähigkeit der Saccharose gegen Alkalien und verwendet Natronlauge zur Zerstörung der reduzierenden Zucker. Da Schapiro diese Methode als eine neue bezeichnet, so gibt A. Jolles⁴⁾ bekannt, daß sie nichts weiter als eine Modifikation der von ihm bereits im Jahre 1910⁵⁾ bekannt gegebenen Methode ist. Schapiro⁶⁾ gibt auch noch ein Analysenschema zur Bestimmung von Fructose, Glucose, Saccharose und Maltose in Gemischen an. Danach werden Fructose, Saccharose und Maltose direkt bestimmt; die Glucose wird aus der Differenz berechnet.

Nach einer Arbeit von Elisabeth Rosenblüh-Roboz und G. Vavrinecz⁷⁾ ist die jodometrische Kupferbestimmung nach A. H. Low⁸⁾ bei Gegenwart von Zucker und organischen Nichtzuckerstoffen nur dann geeignet, wenn ein bestimmtes Aciditätsminimum und ein etwa 4—10facher Überschuß von Kaliumjodid angewendet werden. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so verläuft die Reaktion:



nicht vollständig. Hemmend auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt auch die Gegenwart von Salzen organischer Säuren und von Verbindungen amphoterer Charakters. Will man das nicht reduzierte Kupfer einer Fehlingschen Lösung nach dieser Methode bestimmen, so muß man die Lösung bis zur starken Jodausscheidung mit verdünnter Salzsäure bis zu einem p_{H} -Wert von 3,2—2,0 ansäuern und sofort mit Thio-sulfat titrieren. Eine Entfernung des Kupferoxyduls ist dabei nicht nötig. Den Kaliumjodidzusatz muß man aber dann vor der Ansäuerung

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 75, 307 (1928) und 90, 385 (1932). — ²⁾ Journ. Pharm. Chim. (8) 23, 589 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1809 (1936). — ³⁾ Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. 86, 1 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 4371 (1936). — ⁴⁾ Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. 86, 572 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, 3217 (1936). — ⁵⁾ Vgl. diese Ztschrft. 51, 516 (1912). — ⁶⁾ Ztschrft. Wirtschaftsgruppe Zucker-Ind. 86, 6 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 4371 (1936). — ⁷⁾ Ztschrft. f. Zucker-Ind. d. Tschechoslowak. Rep. 60, 182 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 4820 (1936). — ⁸⁾ Vgl. diese Ztschrft. 48, 632 (1909).

zersetzen, um die Oxydation des intermediär entstehenden Cuprochlorids durch den Luftsauerstoff zu verhindern.

Dieselben Verfasser¹⁾ geben auch eine Methode zur jodometrischen Kupferbestimmung an. Diese Methode dient zur Bestimmung des Kupfers in Flüssigkeiten, welche Zucker und andere organische Stoffe enthalten. Man neutralisiert zuerst mit Essigsäure oder Salzsäure bis zum Farbwechsel der Kupferverbindungen und bringt dann die Flüssigkeit auf einen p_H -Wert von 3,0, wobei man als Indikator Methylorange benutzt. Dann setzt man auf 10 *ccm* Flüssigkeit 1,0 g Kaliumjodid hinzu, schüttelt und titriert mit 0,02 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke, welche man erst zum Schluß der Titration hinzugibt. Bei der Ausführung ist vor allem auf die Einstellung eines p_H -Wertes von 2—3 zu achten, doch darf dazu nie Weinsäure angewendet werden.

Über die Bestimmung des Kupferoxyduls in Anwendung auf die Zuckeranalyse veröffentlichen R. A. Stageman und D. T. Englis²⁾ die von ihnen gemachten Beobachtungen. Bei den volumetrischen Verfahren erwiesen sich sowohl Cerisulfat als auch Bichromat als brauchbar, wenn dabei genügend Zeit zur Oxydation des Kupferoxyduls gelassen wird. Die Luftoxydation als Fehlerquelle läßt sich durch direkte Lösung des Oxyduls im Oxydationsmittel ausschalten. Bei der Titration mit Permanganat konnte dadurch eine Verschärfung erreicht werden, daß als Indikator der o-Phenanthrolin-FeII-Komplex verwendet wurde. An Stelle von Permanganat kann man ebensogut Bichromat anwenden, da Permanganat keine genaueren Resultate ergibt. Bei der Verwendung von Bichromat benutzten die Verfasser als Indikator das von L. A. Sarver und I. M. Kolthoff³⁾ empfohlene Bariumsalz der Diphenylaminsulfonsäure. Bichromat hat auch noch den Vorteil, daß es weniger als andere Oxydationsmittel von Rohzuckerlösungen beeinflusst wird. Nur bei sehr unreinen Lösungen lassen sich die Oxydationsmethoden überhaupt nicht anwenden.

Bei der Bestimmung reduzierender Zucker nach der Permanganatmethode lassen sich zur Bestimmung des reduzierten Kupfers nach H. R. Kraybill, W. J. Youden und J. T. Sullivan⁴⁾ zur Einstellung der Permanganatlösung sowohl Kupferoxydul als auch Natriumoxalat verwenden. Es ist dabei nur auf eine restlose Auflösung des Oxyduls in der Ferriammoniumsulfatlösung zu achten.

Zur Bestimmung der Fructose haben P. Bobkow und M. Rupnowskaja⁵⁾ eine Methode ausgearbeitet, bei welcher sie eine Soda-lösung verwenden. Zur Herstellung der nötigen Lösungen löst man einerseits 175 g Natriumcarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$) in heißem Wasser und fügt bei einer Temperatur von nicht über 70° noch 65 g Natrium-

¹⁾ Magyar. Chem. Folyoirat (ung.) 40, 89 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 3017 (1935). — ²⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 29, 480 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3573 (1936). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 93, 366 (1933). — ⁴⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 19, 125 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 3876 (1936). — ⁵⁾ Gärungs-Ind. (russ.) 13, 43 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 2811 (1936).

bicarbonat hinzu, filtriert und füllt auf 1 l auf; andererseits löst man 37,5 g Kupfersulfat in Wasser zu 1 l. 70 ccm der Soda-Bicarbonatlösung vermischt man mit 10 ccm der Kupfersulfatlösung und gibt zu diesem Gemisch die zu prüfende Mischung kalt hinzu. Dann erhitzt man die Mischung 60 Min. auf dem siedenden Wasserbade unter Rückfluß und bestimmt das Kupferoxydul nach dem Abfiltrieren nach Bertrand.

Über die Bestimmung der Fructose mit seleniger Säure veröffentlicht G. Reif¹⁾ eine Reihe von Versuchen, aus denen hervorgeht, daß sich die selenige Säure gut zur Unterscheidung der Ketosen von den Aldosen verwenden läßt. Das Verfahren beruht auf der reduzierenden Wirkung der Ketosen, durch welche das Selen als roter amorpher Niederschlag abgeschieden und zur Wägung gebracht wird. Die Selenabscheidung verläuft jedoch nicht proportional der angewendeten Zuckermenge, und die Analysenergebnisse sind sehr abhängig von der Konzentration der Zuckerlösung, dem Gehalt des Reagenses an seleniger Säure sowie von dem Grad, der Dauer und der Gleichmäßigkeit des Erhitzens. Da die Methode technisch noch weiter vervollkommen werden muß, sei hier nur kurz die von Reif angegebene Arbeitsweise erwähnt. Zum qualitativen Nachweis von Ketosen löst man 0,1 g Zucker in 15 ccm Wasser, gibt zu der abgekühlten Lösung 15 Tropfen des Reagenses (einer Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g Schwefelsäure [D 1,84]) hinzu und erwärmt 20–25 Min. im siedenden Wasserbad. Eine Abscheidung von rotem Selen zeigt Ketosen an. Zur quantitativen Bestimmung dient ein sehr sorgfältig hergestelltes Reagens; dazu gibt man 0,20 g selenige Säure [rein weiß, Reagens auf Wismut und Titan nach R. Berg und M. Teitelbaum²⁾] in einen bei 20° geeichten Meßkolben, fügt 40–50 ccm Wasser hinzu und löst die selenige Säure unter Umschwenken. Nach völliger Auflösung der Säure gibt man langsam 10 ccm konz. Schwefelsäure (D 1,84) von 20° unter Vermeidung von starkem Erwärmen mit einer bei 20° geeichten Vollpipette hinzu und nach dem Abkühlen Wasser bis fast zur Marke. Man stellt den Meßkolben in ein Wasserbad von 20° und füllt nach 1/2 Stde. mit Wasser von 20° zur Marke auf.

Zur Bestimmung verwendet man eine 1,0- oder 1,5%ige Zuckerlösung, von der man die etwa 0,05–0,1 g Zucker entsprechende Menge entnimmt und mit Wasser zu 10 ccm auffüllt. Die bei genau 20° hergestellte Zuckerlösung wird mit einer bei dieser Temperatur geeichten Vollpipette in einen Jenaer 100 ccm-Erlenmeyerkolben (Normalschliff 16) gebracht und hierauf mit einer ebensolchen Vollpipette mit 10 ccm des Selenig-Schwefelsäurereagenses von 20° versetzt. Hierbei ist auf möglichst vollständiges Ausfließen der Flüssigkeiten aus den Pipetten zu achten. Man bringt zwei kleine, mit Lauge ausgekochte und geglühte Bimssteinstückchen hinzu, verbindet den Kolben mit einem Rückflußkühler und stellt den Apparat auf einen 20 cm hohen

¹⁾ Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. 73, 20 (1937). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 83, 210 (1931).

Dreifuß, auf dem sich eine flache Asbestplatte von etwa 2 mm Dicke befindet. Nach Einstellung der Wasserkühlung erhitzt man mit einem Bunsenbrenner bei mittelstarker nichtleuchtender Flamme, wobei die Zeit bis zum Beginn des Siedens 3 Min. betragen soll, und erhält die Flüssigkeit genau 1 Stde. in nicht allzu starkem Sieden. Hierauf stellt man die Flamme ab, wartet 3 Min. und spült den Kühler mit 10 ccm siedend heißem Wasser durch. Man entfernt den Kühler und bringt den Inhalt des Kolbens, der aus einer bräunlich gefärbten Flüssigkeit und einem rotbraunen Niederschlag besteht, samt den Siedesteinchen in einen gewogenen Porzellanfiltertiegel A 2 der staatlichen Porzellanmanufaktur Berlin und saugt die Flüssigkeit ab. Zum Auswaschen des Kolbens und Tiegels braucht man 200 ccm siedend heißes Wasser, mit dem man auch die beiden Siedesteinchen, die man mit einer Pinzette aus dem Tiegel herausnimmt, abspült. Dann wäscht man Tiegel und Niederschlag unter starkem Absaugen mit 10 ccm Alkohol und darauf mit 10 ccm Äther nach, trocknet den Tiegel mit Inhalt in einem evakuierten Exsiccator 1 Stde. über Phosphorpentoxyd und wägt.

Den Selen-Niederschlag entfernt man aus dem Tiegel durch Behandeln mit Chromschwefelsäure und wäscht den Tiegel dann mehrmals mit heißem Wasser aus, bis die gelbe Chromatfarbe entfernt ist. Dann wäscht man an der Saugpumpe den Tiegel noch mit siedend heißem Wasser und nachher mit Alkohol und Äther durch, trocknet ihn, wie vorher gesagt, und wägt ihn. Das auf diese Weise festgestellte Tiegelgewicht verwendet man bei der Analyse.

Bei Anwendung von 10 ccm einer 1%igen Zuckerlösung scheiden die Aldosen etwa 0,0—0,4 mg Selen ab, während die Ketosen die etwa 20fache Menge davon zur Abscheidung bringen.

Da sich bei der jodometrischen Zuckerbestimmung nach Th. v. Fellenberg¹⁾ in der früher ausgearbeiteten Form Unstimmigkeiten ergeben haben, ist diese jetzt von v. Fellenberg und P. Demont²⁾ an völlig reinem Material neu ausprobiert worden, und die Verfasser geben nun die neue Arbeitsweise an. Hierbei ist vor allem berücksichtigt worden, daß die Verhältnisse der Zuckerlösungen so gewählt sind, wie sie in den Lebensmitteln vorkommen. Für Mischungen von Lactose und Saccharose ist deren Verhältnis, wie es in kondensierter Milch vorkommt, zugrunde gelegt worden. Für diese Mischungen ist maßgebend, daß die Reduktion der Saccharose vernachlässigt werden kann, während die Lactose bei der Inversion ihre Reduktionskraft um 2% vermehrt. Bei Mischungen dieser beiden Zucker bestimmt man daher zuerst die direkte Reduktion und berechnet danach die Lactose; dann invertiert man mit 1 ccm n-Salzsäure auf 100 ccm Lösung, bestimmt die Reduktion, berechnet, wieviel Kubikzentimeter 0,1 n-Jodlösung der Lactose entsprechen und subtrahiert diesen Betrag, multipliziert mit 1,02, vom Jodverbrauch. Die Differenz berechnet man als Saccharose.

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 11, 129 (1920); vgl. diese Ztschrift. 75, 313 (1928). — ²⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. 26, 168 (1935).

Zur Bestimmung von Glucose, Invertzucker, Saccharose, Lactose und Maltose sollen die zu verwendenden Zuckerlösungen nicht viel mehr als 0,4 g Glucose oder Invertzucker oder 0,6 g Lactose in 100 ccm enthalten. Die Inversion der Saccharose erfolgt wie vorher angegeben. Zur Bestimmung hält man sich nachfolgende Lösungen vorrätig: a) eine Lösung von 50 g reinem Kupfersulfat/l, b) eine alkalische Seignettesalzlösung, die man sich durch Auflösen von 175 g Seignettesalz und 25 g wasserfreiem Natriumcarbonat unter Zusatz von 75 ccm 5 n-Natronlauge und Auffüllen zum Liter herstellt (diese Lösung ist etwa 2 Monate haltbar), c) eine saure Kochsalzlösung: man versetzt 800 ccm gesättigte Kochsalzlösung mit 70 ccm konz. Salzsäure und füllt zum Liter auf, d) eine 0,1 n-Jodlösung und eine 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Zur Ausführung der Bestimmung kocht man je 20 ccm der Kupfersulfatlösung, Wasser und Seignettesalzlösung in einem 200 ccm-Erlenmeyerkolben auf, gibt 20 ccm der Zuckerlösung hinzu und kocht die Mischung genau 5 Min. Bei Lactose kann man auch 20 ccm der Kupferlösung und 20 ccm der Seignettesalzlösung zum Kochen erhitzen, 50 ccm der Zuckerlösung hinzusetzen und 5 Min. kochen. Dann kühlt man sofort unter leichtem Umschwenken in kaltem Wasser ab, setzt 20 ccm der sauren Kochsalzlösung hinzu, wobei das ausgeschiedene Oxydul schnell in Lösung geht, fügt 2,5 g Natriumbicarbonat hinzu, von welchem ein Teil ungelöst bleiben muß, und führt die Titration in nachfolgender Weise aus: Man läßt in einem Strahl so viel der 0,1 n-Jodlösung zufließen, bis die sich anfangs trübende Flüssigkeit wieder klar wird und einen grünen Ton annimmt. Dann setzt man Stärkelösung hinzu und titriert zuerst mit der 0,1 n-Thiosulfatlösung auf Hellblau, fügt tropfenweise 0,1 n-Jodlösung zu, bis die dunkelblaue Jodstärke eben wieder erscheint. Nebenbei wird ein Blindversuch ausgeführt, der meistens etwa 0,2 ccm Jodlösung erfordert. Dieser Wert gilt ein für alle Male und wird von der verbrauchten Anzahl Kubikzentimeter Jodlösung in Abzug gebracht. Den Zuckergehalt gibt die Tab. I (S. 301/308) wieder, deren Werte für Lactose- und Maltosehydrat berechnet sind, da diese beiden Zuckerarten als Hydrate in den Lebensmitteln vorkommen. Da man besonders bei Maltose verschiedene Faktoren zur Umrechnung der 0,1 n-Jodlösung auf den Zuckergehalt anwenden muß, sind in der Tab. I die Werte für alle Zuckerarten zusammengestellt.

Weiterhin hat Th. v. Fellenberg¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der Glucose neben Disacchariden mit dem Reagens nach Barfoed ausgearbeitet. Als Reagenzien dienen a) eine Cupriacetatlösung, hergestellt durch Auflösen von 25 g krystallisiertem, reinem Cupriacetat $\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ (Merck) in warmem Wasser unter Zusatz von 3 ccm Eisessig. Nach dem Abkühlen füllt man zum Liter auf und filtriert, wenn nötig, unter Zusatz von Kieselgur; b) eine Seignettesalzlösung, die nicht zu lange aufbewahrt werden soll, und die man sich durch Auflösen von 30 g Seignettesalz in 100 ccm Wasser herstellt.

¹⁾ Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 182 (1935).

Tabelle I.

Zur Berechnung von Glucose, Invertzucker, Saccharose, Lactose und Maltose.
Nach Th. v. Fellenberg.

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	Invert- zucker mg	Saccharose mg	Lactose- hydrat mg	Maltose- hydrat mg
0,5	1,6	1,7	1,6	2,7	3,3
6	1,9	2,1	2,0	3,2	3,9
7	2,3	2,4	2,3	3,7	4,6
8	2,6	2,8	2,7	4,2	5,2
9	3,0	3,1	2,9	4,7	5,9
1,0	3,3	3,5	3,3	5,3	6,5
1	3,6	3,9	3,7	5,8	7,1
2	4,0	4,2	4,0	6,3	7,8
3	4,3	4,6	4,4	6,9	8,4
4	4,7	4,9	4,7	7,4	9,1
5	5,0	5,3	5,0	7,9	9,7
6	5,3	5,6	5,3	8,4	10,3
7	5,6	6,0	5,7	8,9	11,0
8	6,0	6,3	6,0	9,5	11,6
9	6,3	6,7	6,4	10,0	12,3
2,0	6,6	7,0	6,7	10,5	12,9
1	6,9	7,3	6,9	11,0	13,5
2	7,3	7,6	7,2	11,5	14,2
3	7,6	8,0	7,6	12,0	14,8
4	8,0	8,3	7,9	12,5	15,5
5	8,3	8,6	8,2	13,1	16,1
6	8,6	8,9	8,5	13,6	16,7
7	8,9	9,2	8,7	14,0	17,3
8	9,3	9,6	9,1	14,5	18,0
9	9,6	9,9	9,4	15,1	18,6
3,0	9,9	10,2	9,7	15,6	19,2
1	10,2	10,5	10,0	16,1	19,8
2	10,5	10,8	10,3	16,6	20,4
3	10,8	11,2	10,6	17,1	21,1
4	11,1	11,5	10,9	17,6	21,7
5	11,4	11,8	11,2	18,2	22,3
6	11,7	12,1	11,5	18,7	22,9
7	12,0	12,4	11,8	19,2	23,5
8	12,4	12,8	12,2	19,7	24,2
9	12,7	13,1	12,4	20,2	24,8
4,0	13,0	13,4	12,7	20,7	25,4
1	13,3	13,7	13,0	21,2	26,0
2	13,7	14,0	13,3	21,7	26,6
3	14,0	14,4	13,7	22,2	27,2

Tabelle I (Fortsetzung).

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	Invert- zucker mg	Saccharose mg	Lactose- hydrat mg	Maltose- hydrat mg
4	14,4	14,7	14,0	22,7	27,8
5	14,7	15,0	14,2	23,2	28,4
6	15,0	15,3	14,5	23,7	29,0
7	15,3	15,6	14,8	24,2	29,6
8	15,7	16,0	15,2	24,7	30,2
9	16,0	16,3	15,5	25,2	30,8
5,0	16,3	16,6	15,8	25,7	31,4
1	16,6	16,9	16,1	26,2	32,0
2	16,9	17,2	16,3	26,7	32,6
3	17,3	17,6	16,7	27,2	33,2
4	17,6	17,9	17,0	27,7	33,8
5	17,9	18,2	17,3	28,2	34,4
6	18,2	18,5	17,6	28,7	35,0
7	18,5	18,8	17,9	29,2	35,6
8	18,9	19,2	18,2	29,7	36,2
9	19,2	19,5	18,5	30,2	36,8
6,0	19,5	19,8	18,8	30,7	37,4
1	19,8	20,1	19,1	31,2	38,0
2	20,1	20,4	19,4	31,7	38,6
3	20,5	20,8	19,8	32,2	39,1
4	20,8	21,1	20,0	32,7	39,7
5	21,1	21,4	20,3	33,2	40,3
6	21,4	21,7	20,6	33,7	40,9
7	21,7	22,0	20,9	34,2	41,5
8	22,1	22,4	21,3	34,7	42,0
9	22,4	22,7	21,6	35,2	42,6
7,0	22,7	23,0	21,9	35,7	43,2
1	23,0	23,3	22,1	36,2	43,8
2	23,3	23,6	22,4	36,7	44,4
3	23,6	23,9	22,7	37,2	44,9
4	23,9	24,2	23,0	37,7	45,5
5	24,2	24,5	23,3	38,2	46,1
6	24,5	24,8	23,6	38,7	46,7
7	24,8	25,1	23,8	39,2	47,3
8	25,2	25,5	24,2	39,7	47,8
9	25,5	25,8	24,5	40,2	48,4
8,0	25,8	26,1	24,8	40,7	49,0
1	26,1	26,4	25,1	41,3	49,6
2	26,4	26,7	25,4	41,8	50,2
3	26,8	27,0	25,7	42,3	50,7
4	27,1	27,3	25,9	42,8	51,3

Tabelle I (Fortsetzung).

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	Invert- zucker mg	Saccharose mg	Lactose- hydrat mg	Maltose- hydrat mg
5	27,4	27,6	26,2	43,3	51,9
6	27,7	27,9	26,5	43,8	52,5
7	28,0	28,2	26,8	44,3	53,1
8	28,4	28,6	27,2	44,8	53,6
9	28,7	28,9	27,5	45,3	54,2
9,0	29,0	29,2	27,7	45,8	54,8
1	29,3	29,5	28,0	46,3	55,4
2	29,6	29,8	28,3	46,8	56,0
3	29,9	30,2	28,7	47,3	56,5
4	30,2	30,5	29,0	47,8	57,1
5	30,5	30,8	29,3	48,3	57,7
6	30,8	31,1	29,5	48,8	58,3
7	31,1	31,4	29,8	49,3	58,9
8	31,4	31,7	30,1	49,8	59,5
9	31,7	32,0	30,4	50,3	60,1
10,0	32,0	32,3	30,7	50,8	60,7
1	32,3	32,6	31,0	51,3	61,3
2	32,6	32,9	31,3	51,8	61,9
3	32,9	33,3	31,6	52,3	62,4
4	33,2	33,6	31,9	52,8	63,0
5	33,5	33,9	32,2	53,3	63,6
6	33,8	34,2	32,5	53,8	64,2
7	34,1	34,5	32,8	54,3	64,8
8	34,4	34,8	33,1	54,8	65,3
9	34,7	35,1	33,3	55,3	65,9
11,0	35,0	35,4	33,6	55,9	66,5
1	35,3	35,7	33,9	56,4	67,1
2	35,6	36,0	34,2	56,9	67,7
3	36,0	36,4	34,6	57,4	68,2
4	36,3	36,7	34,9	57,9	68,8
5	36,6	37,0	35,2	58,4	69,4
6	36,9	37,3	35,4	58,9	70,0
7	37,2	37,6	35,7	59,4	70,6
8	37,5	38,0	36,1	59,9	71,1
9	37,7	38,3	36,4	60,4	71,7
12,0	38,1	38,6	36,7	61,0	72,3
1	38,4	38,9	37,0	61,5	72,9
2	38,7	39,2	37,2	62,0	73,5
3	39,0	39,6	37,6	62,5	74,0
4	39,3	39,9	37,9	63,0	74,6
5	39,6	40,2	38,2	63,5	75,2

Tabelle I (Fortsetzung).

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	Invert- zucker mg	Saccharose mg	Lactose- hydrat mg	Maltose- hydrat mg
6	39,9	40,5	38,5	64,0	75,8
7	40,2	40,8	38,8	64,5	76,4
8	40,5	41,1	39,0	65,0	76,9
9	40,8	41,4	39,3	65,5	77,5
13,0	41,1	41,7	39,6	66,0	78,1
1	41,4	42,0	39,9	66,5	78,7
2	41,7	42,3	40,2	67,0	79,3
3	42,0	42,6	40,5	67,6	79,8
4	42,3	42,9	40,8	68,1	80,4
5	42,6	43,2	41,0	68,6	81,0
6	42,9	43,5	41,3	69,1	81,6
7	43,2	43,8	41,6	69,6	82,2
8	43,5	44,1	41,9	70,1	82,7
9	43,8	44,4	42,2	70,6	83,3
14,0	44,1	44,7	42,5	71,2	83,9
1	44,4	45,0	42,8	71,7	84,5
2	44,7	45,3	43,0	72,2	85,1
3	45,0	45,6	43,3	72,7	85,6
4	45,3	45,9	43,6	73,2	86,2
5	45,6	46,2	43,9	73,7	86,8
6	45,9	46,5	44,2	74,2	87,4
7	46,2	46,8	44,5	74,7	88,0
8	46,4	47,1	44,7	75,2	88,6
9	46,7	47,4	45,0	75,7	89,2
15,0	47,0	47,7	45,3	76,2	89,8
1	47,3	48,0	45,6	76,7	90,4
2	47,6	48,3	45,9	77,2	91,0
3	47,9	48,6	46,2	77,7	91,6
4	48,2	48,9	46,5	78,2	92,2
5	48,5	49,2	46,7	78,8	92,8
6	48,8	49,5	47,0	79,3	93,4
7	49,1	49,8	47,3	79,8	94,0
8	49,4	50,1	47,6	80,3	94,5
9	49,7	50,4	47,9	80,8	95,1
16,0	50,0	50,7	48,2	81,3	95,7
1	50,3	51,0	48,5	81,9	96,3
2	50,6	51,3	48,7	82,4	96,9
3	50,8	51,6	49,0	82,9	97,5
4	51,1	51,9	49,3	83,4	98,1
5	51,4	52,2	49,6	83,9	98,7
6	51,7	52,5	49,9	84,4	99,3

Tabelle I. (Fortsetzung).

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	Invert- zucker mg	Saccharose mg	Lactose- hydrat mg	Maltose- hydrat mg
7	52,0	52,8	50,2	85,0	99,9
8	52,2	53,1	50,4	85,5	100,5
9	52,5	53,4	50,7	86,0	101,1
17,0	52,8	53,7	51,0	86,5	101,7
1	53,1	54,0	51,3	87,0	102,3
2	53,4	54,3	51,6	87,5	102,9
3	53,7	54,5	51,8	88,1	103,4
4	54,0	54,8	52,1	88,6	104,0
5	54,3	55,1	52,3	89,1	104,6
6	54,6	55,4	52,6	89,6	105,2
7	54,9	55,7	52,9	90,1	105,8
8	55,1	56,0	53,2	90,6	106,4
9	55,4	56,3	53,5	91,2	107,0
18,0	55,7	56,6	53,8	91,7	107,6
1	56,0	56,9	54,1	92,2	108,2
2	56,3	57,2	54,3	92,7	108,8
3	56,6	57,5	54,6	93,2	109,4
4	56,9	57,8	54,9	93,7	110,0
5	57,2	58,1	55,2	94,2	110,6
6	57,5	58,4	55,5	94,7	111,2
7	57,8	58,7	55,8	95,2	111,8
8	58,0	59,0	56,0	95,7	112,4
9	58,3	59,3	56,3	96,3	113,0
19,0	58,6	59,6	56,6	96,8	113,6
1	58,9	59,9	56,9	97,3	114,2
2	59,2	60,2	57,2	97,8	114,8
3	59,4	60,5	57,5	98,3	115,4
4	59,7	60,8	57,8	98,9	116,0
5	60,0	61,1	58,0	99,4	116,6
6	60,3	61,4	58,3	99,9	117,2
7	60,6	61,7	58,6	100,4	117,8
8	60,9	62,0	58,9	101,0	118,6
9	61,2	62,3	59,2	101,5	119,2
20,0	61,5	62,6	59,5	102,0	119,6
1	61,8	62,9	59,8	102,5	120,2
2	62,1	63,2	60,0	103,1	120,8
3	62,4	63,5	60,3	103,6	121,5
4	62,7	63,8	60,6	104,1	122,1
5	63,0	64,1	60,9	104,7	122,7
6	63,3	64,4	61,1	105,2	123,3
7	63,6	64,7	61,4	105,7	123,9

Tabelle I (Fortsetzung).

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	Invert- zucker mg	Saccharose mg	Lactose- hydrat mg	Maltose- hydrat mg
8	63,9	64,9	61,6	106,3	124,5
9	64,2	65,2	61,8	106,8	125,1
21,0	64,5	65,5	62,1	107,4	125,7
1	64,8	65,8	62,4	107,9	126,3
2	65,1	66,1	62,7	108,5	126,9
3	65,4	66,4	63,0	109,0	127,5
4	65,7	66,7	63,3	109,6	128,1
5	66,0	67,0	63,6	110,1	128,7
6	66,3	67,3	63,8	110,6	129,3
7	66,6	67,6	64,1	111,2	129,9
8	66,9	67,9	64,4	111,7	130,6
9	67,2	68,2	64,7	112,2	131,2
22,0	67,5	68,5	65,0	112,8	131,8
1	67,8	68,8	65,3	113,3	132,4
2	68,1	69,1	65,5	113,9	133,1
3	68,4	69,4	65,8	114,4	133,7
4	68,7	69,7	66,1	115,0	134,4
5	69,0	70,0	66,4	115,5	135,0
6	69,3	70,3	66,7	116,1	135,6
7	69,6	70,6	67,0	116,6	136,2
8	69,9	70,9	67,3	117,1	136,9
9	70,2	71,2	67,5	117,7	137,5
23,0	70,5	71,5	67,8	118,2	138,1
1	70,8	71,8	68,1	118,6	138,7
2	71,1	72,1	68,4	119,2	139,3
3	71,4	72,4	68,7	119,7	140,0
4	71,7	72,7	69,0	120,3	140,6
5	72,0	73,0	69,3	120,8	141,2
6	72,3	73,3	69,5	121,4	141,8
7	72,6	73,6	69,8	121,9	142,4
8	72,9	73,9	70,1	122,5	143,1
9	73,2	74,2	70,4	123,0	143,7
24,0	73,5	74,5	70,7	123,6	144,3
1	73,8	74,8	71,0	124,1	144,9
2	74,1	75,1	71,2	124,7	145,5
3	74,4	75,4	71,5	125,2	146,1
4	74,7	75,7	71,8	125,8	146,7
5	75,0	76,0	72,1	126,3	147,3
6	75,3	76,3	72,4	126,8	147,9
7	75,6	76,6	72,7	127,4	148,6
8	75,9	77,0	73,0	127,9	149,2

Tabelle I (Fortsetzung).

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	Invert- zucker mg	Saccharose mg	Lactose- hydrat mg	Maltose- hydrat mg
9	76,2	77,3	73,3	128,5	149,9
25,0	76,5	77,6	73,6	129,0	150,5
1	76,8	77,9	73,9	129,6	151,1
2	77,1	78,2	74,2	130,1	151,8
3	77,4	78,5	74,5	130,7	152,4
4	77,7	78,8	74,8	131,2	153,1
5	78,0	79,1	75,0	131,8	153,7
6	78,3	79,4	75,3	132,4	154,3
7	78,6	79,7	75,6	132,9	154,9
8	78,9	80,0	75,9	133,5	155,5
9	79,2	80,3	76,2	134,0	156,1
26,0	79,5	80,6	76,5	134,6	156,7
1	79,8	80,9	76,8	135,1	157,3
2	80,1	81,2	77,0	135,7	157,9
3	80,4	81,5	77,3	136,2	158,5
4	80,7	81,8	77,6	136,8	159,1
5	81,0	82,1	77,9	137,3	159,7
6	81,3	82,4	78,2	137,8	160,3
7	81,6	82,7	78,5	138,4	161,0
8	82,0	83,0	78,8	138,9	161,6
9	82,3	83,3	79,0	139,5	162,3
27,0	82,6	83,6	79,3	140,0	162,9
1	82,9	83,9	79,6	140,5	163,5
2	83,2	84,2	79,9	141,1	164,2
3	83,5	84,5	80,2	141,6	164,8
4	83,8	84,8	80,5	142,2	165,5
5	84,1	85,1	80,7	142,7	166,1
6	84,4	85,4	81,0	143,2	166,7
7	84,7	85,7	81,3	143,8	167,3
8	85,0	86,1	81,7	144,3	167,9
9	85,3	86,4	82,0	144,9	168,5
28,0	85,6	86,7	82,3	145,4	169,1
1	85,9	87,0	82,6	145,9	169,7
2	86,2	87,3	82,8	146,5	170,3
3	86,5	87,6	83,1	147,0	171,0
4	86,8	87,9	83,4	147,6	171,6
5	87,1	88,2	83,7	148,1	172,2
6	87,4	88,5	84,0	148,7	172,8
7	87,7	88,8	84,3	149,2	173,4
8	88,0	89,2	84,6	149,8	174,1
9	88,3	89,5	84,9	150,3	174,7

Tabelle I (Schluß).

0,1 n- Jodlösung <i>ccm</i>	Glucose <i>mg</i>	Invert- zucker <i>mg</i>	Saccharose <i>mg</i>	Lactose- hydrat <i>mg</i>	Maltose- hydrat <i>mg</i>
29,0	88,6	89,8	85,2	150,9	175,3
1	88,9	90,1	85,5	151,4	176,0
2	89,2	90,4	85,8	152,0	176,6
3	89,6	90,7	86,1	152,5	177,3
4	89,9	91,0	86,3	153,1	177,9
5	90,2	91,3	86,6	153,6	178,6
6	90,5	91,6	86,9	154,2	179,3
7	90,8	91,9	87,2	154,7	179,9
8	91,2	92,2	87,5	155,3	180,6
9	91,5	92,5	87,8	155,8	181,2
30,0	91,8	92,8	88,1	156,4	181,9

Außerdem braucht man noch eine saure Kochsalzlösung, wie in der vorhergehenden Arbeit gesagt worden ist, sowie eine 0,1 n-Jod- und eine 0,1 n-Thiosulfatlösung.

Zur Ausführung bringt man 60 *ccm* der Cupriacetatlösung in einem 200 *ccm*-Erlenmeyerkolben zum Sieden, setzt 20 *ccm* der Zuckerlösung hinzu, bringt erneut zum Sieden und kocht genau 5 Min., wobei darauf zu achten ist, daß nicht durch zu starkes Kochen alle Essigsäure vertrieben wird. Dann kühlt man schnell ab, setzt 100 *ccm* der sauren Kochsalzlösung hinzu, wobei oft ein hauchfeiner Niederschlag von feinem Cuprioxyd ungelöst bleibt, der aber nicht stört. Jetzt gibt man 5 *ccm* der Seignettesalzlösung und dann anteilweise so viel Natriumbicarbonat hinzu, daß ein Bodensatz von letzterem bestehen bleibt, und titriert dann in derselben Weise wie in der vorhergehenden Arbeit. Auch hier ist ein für allemal ein Blindversuch auszuführen. Die erhaltenen Werte sind nach dem Jodverbrauch aus Tab. II (S. 309/310) zu ersehen. Die Anwesenheit von Saccharose, Lactose und Maltose beeinflussen das Resultat nur wenig, doch gibt v. Fellenberg an, daß für je 100 *mg* dieser Zuckerarten folgende Mengen 0,1 n-Jodlösung abzuziehen sind: für Saccharose 0,165 *ccm*, für Lactosehydrat 0,30 *ccm*, für Maltosehydrat 0,85 *ccm*.

Invertzucker scheidet bei niedrigem Gehalt 1,26, bei mittlerem 1,27 und bei hohem 1,28mal mehr Kupferoxydul aus als Glucose.

In der Arbeit werden noch die Untersuchungen von Malzextrakt, Stärkesirup und Malzbonbons näher beschrieben.

Tabelle II.

Tabelle zur Bestimmung der Glucose auf titrimetrischem Wege durch Reduktion von Barfoeds Reagens aus dem Verbrauch an 0,1 n-Jodlösung.

0,1 n-Jodlösung ccm	Glucose mg	0,1 n-Jodlösung ccm	Glucose mg	0,1 n-Jodlösung ccm	Glucose mg
0,5	2,2	4,4	19,6	8,3	40,6
6	2,6	5	20,0	4	41,2
7	3,1	6	20,5	5	41,8
8	3,5	7	21,0	6	42,4
9	4,0	8	21,5	7	43,0
1,0	4,4	9	22,0	8	43,6
1	4,9	5,0	22,5	9	44,2
2	5,3	1	23,0	9,0	44,8
3	5,8	2	23,5	1	45,5
4	6,2	3	24,0	2	46,2
5	6,7	4	24,5	3	47,0
6	7,1	5	25,0	4	47,7
7	7,6	6	25,5	5	48,4
8	8,0	7	26,0	6	49,1
9	8,5	8	26,5	7	49,8
2,0	8,9	9	27,0	8	50,6
1	9,3	6,0	27,5	9	51,3
2	9,8	1	28,0	10,0	52,0
3	10,2	2	28,5	1	52,8
4	10,7	3	29,1	2	53,6
5	11,1	4	29,6	3	54,4
6	11,5	5	30,1	4	55,2
7	12,0	6	30,7	5	56,0
8	12,4	7	31,2	6	56,8
9	12,9	8	31,8	7	57,6
3,0	13,3	9	32,3	8	58,4
1	13,7	7,0	32,9	9	59,2
2	14,2	1	33,5	11,0	60,0
3	14,6	2	34,1	1	60,8
4	15,2	3	34,6	2	61,6
5	15,6	4	35,2	3	62,4
6	16,0	5	35,8	4	63,2
7	16,5	6	36,4	5	64,0
8	16,9	7	37,0	6	64,8
9	17,4	8	37,6	7	65,7
4,0	17,8	9	38,2	8	66,5
1	18,2	8,0	38,8	9	67,4
2	18,7	1	39,4	12,0	68,2
3	19,1	2	40,0	1	69,1

Tabelle II (Schluß).

0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg	0,1 n- Jodlösung ccm	Glucose mg
12,2	70,0	15,0	104,3	17,8	146,0
3	70,9	1	105,7	9	147,5
4	71,8	2	107,1	18,0	149,0
5	72,7	3	108,6	1	150,7
6	73,7	4	110,0	2	152,4
7	74,6	5	111,5	3	154,1
8	75,6	6	112,9	4	155,8
9	76,5	7	114,3	5	157,5
13,0	77,5	8	115,8	6	159,6
1	78,8	9	117,2	7	161,8
2	80,1	16,0	118,7	8	163,9
3	81,4	1	120,2	9	166,1
4	82,7	2	121,6	19,0	168,2
5	84,0	3	123,1	1	170,4
6	85,2	4	124,5	2	172,5
7	86,4	5	126,0	3	174,7
8	87,6	6	127,6	4	177,8
9	88,8	7	129,2	5	179,0
14,0	90,0	8	130,8	6	181,3
1	91,6	9	132,4	7	183,6
2	93,2	17,0	134,0	8	185,9
3	94,8	1	135,5	9	188,2
4	96,4	2	137,0	20,0	190,5
5	98,0	3	138,5	1	192,8
6	99,3	4	140,0	2	195,1
7	100,5	5	141,5	3	197,4
8	101,8	6	143,0	4	199,7
9	103,0	7	144,5	5	202,0

W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

F. Neumüller. H. Brückner.

Leder, Gerberei. Untersuchungen zur Säurebestimmung in Leder haben E. Müller und A. Luber¹⁾ ausgeführt. Zur Beurteilung eines Leders wird heute in steigendem Maße die Wasserstoff-Ionen-Konzentration mit herangezogen, insbesondere, wenn die Ab- bzw. Anwesenheit schädlicher Säuren im Leder festgestellt werden soll. Die Ab-

¹⁾ Collegium 1933, S. 401.

wesenheit solcher Säuren kann man als gegeben ansehen, wenn das Leder einen wäßrigen Auszug liefert, dessen p_H -Wert größer ist als 3, und wenn beim Verdünnen dieses Auszuges auf das Zehnfache die Differenz der beiden p_H -Werte unter 0,7 liegt. Auf Grund der ausführlichen Versuche und des damit erhaltenen Zahlenmaterials konnten die Verfasser die günstigsten Bedingungen für die Säurebestimmung im Leder und auch für dessen Beurteilung ausarbeiten. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, daß trotz der neuen Colorimeter das elektrometrische Verfahren zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration viel genauer ist; insbesondere werden hierbei jegliche subjektive Fehler ausgeschaltet. Die Brauchbarkeit der Chinhydronelektrode wurde bei zahlreichen Messungen an Lederarten, die sowohl mit den verschiedenartigsten natürlichen Gerbstoffen als auch mit synthetischen Gerbstoffen gegerbt waren, einwandfrei festgestellt. Die Chinhydronelektrode lieferte in allen Fällen bei Einhaltung der gegebenen Bedingungen sofort gleichbleibende Werte, die sehr gut mit denen, die mit der Wasserstoffelektrode gefunden wurden, übereinstimmten. In zweifelhaften Fällen ist es ratsam, nicht nur einen einzigen Lederauszug auf das Zehnfache zu verdünnen und die Differenzzahl zu bestimmen, sondern die p_H -Änderung festzustellen, indem man gleiche Ledermengen mit steigenden Wassermengen auszieht. Dabei zeigt es sich, daß die Änderung des p_H -Wertes um so größer ist, je weiter der Wert im sauren Gebiet liegt, je stärker also die im Leder vorhandene Säure ist.

Zur Herstellung der Auszüge genügt das Einlegen des fein zerschnittenen Leders in mehrfach destilliertes Wasser, wobei öfter gut durchgeschüttelt wird. Von entscheidendem Einfluß auf die Auslaugbarkeit vorhandener Säuren ist der Zerteilungsgrad des Leders. Wenn das Leder durch senkrecht zur Oberfläche gelegte Schnitte in höchstens 0,5 mm dicke Streifen zerteilt wird, erfolgt die Auslaugung am besten. Derart zerschnittenes Leder ist schon nach 1stündigem Einlegen in Wasser von Zimmertemperatur so weit ausgelaugt, daß der p_H -Wert des Auszuges bei längerem Stehen praktisch gleich bleibt.

Auf Grund dieser Beobachtungen machen die Verfasser den Vorschlag, die Anwesenheit schädlicher Säuren nach folgender Vorschrift festzustellen:

1. Je 1 g des zu untersuchenden Leders wird in 0,5 mm dicke Streifen zerschnitten und mit 20, 40, 60, 80 bzw. 100 *ccm* zweifach destilliertem Wasser in ausgedämpften Glas- oder in Porzellangefäßen 1 Stde. unter öfterem Bewegen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Bei praktischer Abwesenheit von schädlicher Säure darf der p_H -Wert des konzentrierten Auszuges nicht niedriger als 3,00 und der Unterschied gegenüber dem verdünntesten Auszug höchstens 0,3 sein, was einer Differenz von höchstens 0,07 zwischen den einzelnen Auszügen sinkender Konzentration entspricht.

2. Der wäßrige Auszug von 1 g Leder, das wie oben in 0,5 mm dicke Streifen zerschnitten ist, wird auf das Zehnfache verdünnt. Der p_H -Unterschied gegenüber dem des unverdünnten Auszuges soll kleiner sein als 0,7.

Über eine Methode der Säurebestimmung in Chromleder haben C. Riess und A. Papayannis¹⁾ berichtet. Da der Säuregehalt von Chromleder für die der Gerbung folgenden Operationen (Neutralisieren, Färben, Lickern) eine große Rolle spielt, so wurde dementsprechend auch eine Anzahl Methoden zur Bestimmung dieser Säuren ausgearbeitet, die jedoch mehr oder minder unbefriedigende Resultate ergaben, vor allem, wenn neben Schwefelsäure oder Salzsäure andere, insbesondere schwach dissoziierte Säuren vorhanden sind. Die von den Verfassern ausgearbeitete Methode gestattet dagegen, in einer Bestimmung die gesamten freien und an Chrom gebundenen Säurereste, auch die der organischen Säuren, quantitativ zu erfassen. Hierbei wird das Chromleder mit verdünntem Ammoniak behandelt, wobei unter den von Riess und Papayannis ausgearbeiteten Bedingungen sämtliche Säurereste in den Auszug gehen, wogegen Hautbestandteile ungelöst bleiben. Die in Form ihrer Ammoniumsalze in Lösung befindlichen Säuren können nach Formaldehydzusatz wie üblich mit Natronlauge titriert werden. Da als Indikator Phenolphthalein verwendet wird, so werden auch schwächer dissoziierte Säuren mitbestimmt.

Ausführung: Eine etwa 2,5 g Trockensubstanz entsprechende Menge des zerkleinerten Leders wird mit 50 *ccm* etwa 0,1 n-Ammoniak unter zeitweisem Umschütteln 1 Stde. am Rückflußkühler (mit aufgesetztem Natronkalkrohr) im Wasserbad auf 60° C erhitzt. Hierauf wird in eine vorgelegte gemessene Menge 0,1 n-Salzsäure filtriert und das Leder viermal mit wenig Wasser (zuerst mit 60° warmem, dann mit kochendem Wasser) innerhalb 30 Min. ausgewaschen. Das mit der Waschflüssigkeit vereinigte Filtrat wird mit Formol titriert. Zu diesem Zweck wird in einem Blindversuch die gleiche Menge Salzsäure wie die vorgelegte auf das Volumen der Versuchslösung gebracht. Hierauf versetzt man beide Lösungen mit 5 *ccm* 40%igem Formaldehyd, der in diesem Fall nicht neutralisiert zu werden braucht, und titriert mit 0,1 n- oder 0,2 n-Lauge gegen Phenolphthalein auf den gleichen Farbton. Es ist zweckmäßig, zuerst auf stark Rot, dann mit 0,1 n- oder 0,2 n-Säure auf blaß Rot und schließlich mit Lauge auf deutlich Rot zu titrieren. Die Differenz im Laugeverbrauch bei der Probe und der Blindprobe entspricht dem Säuregehalt des Leders. Das Ergebnis kann in Prozent SO₄ ausgedrückt werden, wobei 1 *ccm* 0,1 n-Natronlauge 0,0048 g SO₄ entspricht. Unter Berücksichtigung des Chromgehaltes kann man das Ergebnis auch in Aciditäts- oder Basizitätsprozenten angeben, was nach Ansicht der Verfasser zweckmäßiger ist. Die Formel hierzu lautet:

$$\text{Basizität in Prozenten [nach H. Schorlemer²⁾] = } \frac{a-b}{a} \cdot 100,$$

wobei *a* = *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung bei der Chrombestimmung und *b* = *ccm* 0,1 n-Natronlauge bei der Säurebestimmung in der gleichen Ledermenge ist.

Das Vorlegen der Salzsäure hat den Zweck, Kohlensäureabsorption

¹⁾ Collegium 1933, S. 719. — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 80, 5 (1930).

während des Filtrierens zu vermeiden. Der Blindversuch erübrigt das schwierige Neutralisieren des Formaldehyds und außerdem braucht man den Gehalt der vorgelegten Salzsäure nicht genau zu kennen.

Die Methode kann nicht angewendet werden, sobald Ammoniumsalze im Leder anwesend sind, da deren Anionen als freie Säure mitbestimmt werden. Bei Anwesenheit von schwefliger Säure wird diese nur zur Hälfte erfaßt, da die schweflige Säure mit Formaldehyd die einbasische Bisulfitverbindung eingeht. Sollten, was jedoch kaum anzunehmen ist, anionische, gegen Ammoniak beständige Komplexe vorkommen, so würde nach der Ammoniakbehandlung noch ein geringer Säureanteil im Leder verbleiben. Im übrigen haben die Verfasser die Brauchbarkeit der Methode an Beispielen nachgewiesen.

Die Wirkung der Säuren auf pflanzliche Leder haben V. Kubelka und E. Weinberger¹⁾ eingehend beschrieben. Die bisher veröffentlichten Methoden gestatten lediglich die Feststellung, ob und wieviel freie starke Säure im Leder enthalten ist²⁾. Dies ist jedoch für die Beurteilung der Lederqualität unzureichend, da, wie Kubelka und Ziegler³⁾ gefunden haben, die Ledersubstanz bedeutende Mengen von zugesetzter freier Säure neutralisiert, und zwar so vollkommen, daß die Säure nach gewisser Zeit analytisch überhaupt nicht mehr nachweisbar ist. Bei einem länger gelagerten Leder kann somit der Fall eintreten, daß die Prüfung auf Acidität einen negativen Befund ergibt, obwohl in dem Leder starke Säure anwesend war und sich in ihrer schädigenden Tätigkeit auf die Ledersubstanz voll ausgewirkt hat. Der negative Befund bei der Prüfung auf Acidität gibt also keinesfalls die Garantie, daß das Leder nicht früher durch bereits abgestumpfte Säuremengen beschädigt worden ist. Aus diesem Grunde haben alle Methoden zur Bestimmung der Acidität des Leders für dessen praktische Beurteilung nur dann einen wirklichen Wert, wenn sie unmittelbar zur Prüfung der frisch hergestellten Leder Verwendung finden. Eine dauernd erhöhte Acidität des Leders wird nur dann verursacht, wenn der Zusatz von Schwefelsäure, Salzsäure usw. zum fertigen Leder über 0,75% von dem Ledergewicht ausmacht — eine für praktische Verhältnisse schon ziemlich erhebliche Menge. Eine exakte Methode zur Bestimmung bereits vom Leder neutralisierter Säuren wurde von den Verfassern nicht angegeben. An Hand von ausführlichen Versuchen haben sie jedoch den Einfluß der Salz-, Schwefel-, Oxal- und Essigsäure auf ein selbst hergestelltes Kastanienleder studiert, wobei die Säurewirkung durch Messen der Veränderung folgender Eigenschaften des Leders verfolgt wurde: der Zugfestigkeit, der Menge der auswaschbaren Stoffe, der Menge der löslichen Hautsubstanz und der Menge der in Sodalösung und Wasser löslichen Hautsubstanz. Aus den Resultaten ist ersichtlich, daß die Veränderung aller dieser vier Konstanten mit dem Grade der Beschädigung des Leders ziemlich regelmäßig fortschreitet.

¹⁾ Collegium 1933, S. 89. — ²⁾ V. Kubelka und R. Wollmarker, Collegium 1931, S. 96; vgl. diese Ztschrift. 95, 460 (1933). V. Kubelka und K. Ziegler, Collegium 1931, S. 544, 550, 876; vgl. diese Ztschrift. 95, 460 (1933). Collegium 1932, S. 63. — ³⁾ Collegium 1931, S. 892.

Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, unter gewissen Voraussetzungen die Beschädigung der Ledersubstanz durch Säuren auch dann festzustellen, wenn inzwischen die zugesetzte Säure durch die Reaktion mit der Ledersubstanz bereits abgestumpft ist.

Die Wirkungen der einzelnen Säuren werden von Kubelka und Weinberger wie folgt beschrieben:

1. Salzsäure. Die Wirkung dieser Säure auf das geprüfte Leder ist besonders stark. Der Extrakt der angesäuerten Leder ist schon nach 24 Stdn. vollkommen trübe. 5% Salzsäure bringen nach einem Monat 15,7% Hautsubstanz in Lösung. Das Leder zeigt bald auch äußerlich tiefe Veränderungen. Die Wirkung der Salzsäure steigt sehr rasch mit der Zeit der Lagerung, so daß nach 6 Monaten auch das Muster mit 1% Salzsäurezusatz völlig zerstört war.

2. Schwefelsäure wirkt auf das geprüfte Leder viel milder als Salzsäure. Insbesondere kann man die schädigende Wirkung auch ziemlich großer Schwefelsäurezusätze erst nach längerer Zeit beobachten — mitunter erst nach einem Monat. Von Interesse ist ferner die Beobachtung, daß bei Salzsäurebeschädigung der größte Teil der zerstörten Hautsubstanz in reinem Wasser löslich ist, während das mit Schwefelsäure beschädigte Leder einen viel höheren Prozentsatz an mit Soda auslaugbarer Hautsubstanz ergab.

3. Die Oxalsäure wirkt in den Anfangsstadien ziemlich stark auf das Leder und nähert sich fast der Schwefelsäure. Bei längerer Einwirkung schreitet die Beschädigung jedoch nicht so rasch fort wie bei der Schwefelsäure. Eine Ausnahme macht hier die Einwirkungszeit nach einem Monat. In diesem Fall wurden bei allen vier Prüfungen außergewöhnlich hohe Resultate gefunden.

4. Die Essigsäure wirkte auf das geprüfte Leder gar nicht schädigend. Im Gegenteil, das Leder zeigte nach der Ansäuerung mit Essigsäure (1–10%) eine bedeutende Steigerung seiner Zugfestigkeit und niedrigen Gehalt an auslaugbaren Stoffen aller Art. Hier tritt also sogar der Fall ein, daß die Erhöhung der Acidität sich für die Eigenschaften des Leders als günstig erwiesen hat.

Die Verfasser weisen darauf hin, daß die angeführten Beobachtungen sich nur auf mit reinem Kastaniengerbstoff ausgegerbtes Leder beschränken, und zwar auch nur dann, wenn die Säure erst nach vollkommener Gerbung zugesetzt worden ist. Säuren, die dem Leder in früheren Erzeugungsstadien zugeführt werden, haben eine andere Wirkung, da sie mit anderen Bestandteilen der Gerbbäder reagieren können.

Auf Grund ihrer Beobachtungen haben Kubelka und Weinberger im Anhang ihrer Arbeit eine Methode vorgeschlagen, nach der es möglich ist, den Beschädigungsgrad des Leders zu messen.

Arbeitsvorschrift: Das Ledermuster wird, wie bei der offiziellen Lederanalyse¹⁾, zuerst mit reinem Wasser extrahiert. Nachdem auf 1 l

¹⁾ V. Kubelka, V. Němec und F. Berka, Gerber 58, 58; 59, 3 (1932).

extrahiert ist, wird der Lederrückstand noch einmal unter denselben Bedingungen mit einer 1%igen kalten Sodalösung auf 1 l ausgelaugt. In beiden so gewonnenen Extrakten wird der Stickstoff wie folgt bestimmt: je 100 ccm des Extraktes werden unter Zusatz von 2–3 Tropfen konz. Schwefelsäure zu 10 ccm eingedampft; nach dem Abkühlen werden 10 ccm konz. Schwefelsäure zugesetzt, dann wird mit 2 g Kaliumsulfat und 0.5 g Kupferoxyd vermischt und im Kjeldahlkolben aufgeschlossen. Die Destillation wird im Mikro-Kjeldahlapparat von J. K. Parnas und R. Wagner¹⁾ durchgeführt. Der erhaltene Stickstoffwert wird mit dem Faktor 5,62 auf Hautsubstanz umgerechnet, wobei man die beiden erhaltenen Zahlen addiert. Der erhaltene Wert wird als soda- und wasserlösliche Hautsubstanz in Prozenten des ursprünglichen Ledermusters ausgedrückt.

Kubelka und Weinberger konnten bei all ihren Versuchen feststellen, daß dieser Wert mit der fortschreitenden Beschädigung des Leders durch Säuren parallel anwächst und sich infolgedessen auch zur Beurteilung des Beschädigungsgrades unbekannter Ledermuster eignet. Die Verfasser haben 16 garantiert säurefreie Ledermuster untersucht und dabei einen Gehalt an „wasser- und sodalöslicher Substanz“ von höchstens 0,3–0,5% gefunden. Ein erhöhtes Resultat (nach den bisherigen Erfahrungen über 0,8–1%) weist unzweifelhaft auf eine Beschädigung des Leders durch Säurehydrolyse hin. Die Verfasser halten es jedoch für angebracht, die angegebenen kritischen Werte durch eine möglichst große Zahl von Ledermustern aus der Praxis nachzuprüfen.

Über eine Schnellmethode zur Pickelanalyse auf Acidität und Salze berichten F. A. Ssapegin und M. S. Strojew²⁾. Die Verfasser empfehlen, den Natriumchloridgehalt von Pickellösungen durch Dichtemessungen zu kontrollieren. Die durch den Salzsäuregehalt bedingte Vergrößerung der Dichte kann durch titrimetrische Bestimmung des Säuregehaltes ermittelt werden. Die Dichtevergrößerung verläuft linear. 1 g HCl/l entspricht einer Änderung der Dichte um 0,062⁰ Bé.

Über eine Ursache der Unstimmigkeit von Werten der Säurebestimmungsmethode nach Procter-Searle haben I. D. Clarke und R. W. Frey³⁾ nähere Angaben gemacht. Die Verfasser konnten experimentell feststellen, daß die Art der ersten Veraschung bei der Methode von H. R. Procter und Searle⁴⁾ auf die Ergebnisse von großem Einfluß ist. Bei Vergleichsanalysen müssen daher die Bestimmungen nach einer einheitlichen Vorschrift ausgeführt werden. Näheres über die Versuche und Tabellen siehe im Original.

Eine Methode zur Bestimmung von Chrom und Eisen in Brühen und Leder haben M. Bergmann und F. Mecke⁵⁾ ausgearbeitet. Die von J. Lichtin⁶⁾ ausgearbeitete Methode zur Chrombestimmung eignet sich nur für reine Chromlösungen, während sie bei Anwesenheit

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 69, 72 (1926). — ²⁾ Leder- und Schuhwaren-Ind. (russ.) 14, 393 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, 1, 3623 (1936). — ³⁾ Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. 28, 580 (1933); durch Chem. Zentrbl. 105, 1, 1756 (1934). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. 95, 461 (1933). — ⁵⁾ Collegium 1933, S. 609. — ⁶⁾ Vgl. diese Ztschrft. 84, 448 (1931).

von größeren Mengen organischer Stoffe zu niedrige Werte ergibt. Die von den Verfassern ausgearbeitete Methode gestattet hingegen eine einwandfreie Bestimmung von Chrom und Eisen in Brühen und Leder.

1. In Brühen. Der Aufschluß und die Oxydation der Brühen erfolgt in einem 300 *ccm*-Kjeldahlkolben, indem man je nach Chrom- und Eisengehalt der Brühe eine entsprechende Menge pipettiert und dann 5 *ccm* Überchlorsäure (techn., D 1,59, etwa 60%ig) hinzugibt. Nachdem man das überschüssige Wasser verdampft hat, setzt man, sobald die ersten weißen Dämpfe entweichen, auf den Hals des Kjeldahlkolbens als lockeren Verschuß einen geeigneten kleinen Glaskolben und erhitzt weiter, bis alle organische Substanz zerstört ist, d. h. bis die Lösung rein grün erscheint. Dann erhitzt man etwas stärker, da die Oxydation des Chroms erst beginnt, sobald die Überchlorsäure siedet. Sobald die tief grüne Farbe über Schmutzigbraun nach tief Gelbrot umzuschlagen beginnt, stellt man die Flamme sofort ganz klein, um jeden Verlust an Chromylchlorid zu vermeiden. Die Oxydation ist sehr rasch beendet. Nach dem Erkalten gibt man etwa 70 *ccm* Wasser hinzu und verkocht das gebildete Chlor. Nach abermaligem Abkühlen kann man Chrom und Eisen in derselben Lösung wie folgt bestimmen: Zuerst bestimmt man das Chrom nach L. A. Sarver und I. M. Kolthoff¹⁾ mit einer 0,1 n-Ferroammoniumsulfatlösung. Als Indikator verwendet man 7–8 Tropfen einer Lösung von 0,17 g Diphenylamin in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure. Die zu titrierende Lösung soll in bezug auf Salzsäure etwa normal sein, jedoch kann der Gehalt an Salzsäure von 0,5 bis 2,0 n schwanken. Je 50 *ccm* der zu titrierenden Flüssigkeit versetzt man mit 10 *ccm* 25%iger Phosphorsäure. Der Indikator schlägt von Blau nach Grün um.

In derselben Lösung wird nun das Eisen nach vorheriger Reduktion mit Zinnchlorür mittels einer 0,1 n-Kaliumbichromatlösung titriert. Bei der Berechnung ist das für die Reduktion verbrauchte Eisen in Abzug zu bringen. Zur Zerstörung des Indikators wird die Lösung zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit Zinnchlorürlösung (250 g Zinnchlorür in 200 *ccm* konz. Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 2 l verdünnt) versetzt, bis die Lösung von Gelb über Gelbgrün umgeschlagen ist. Nach 2 Min. Stehen gibt man 10 *ccm* einer gesättigten Sublimatlösung hinzu, um den Überschuß an Reduktionsmittel zu entfernen. Dabei darf sich nur ein feiner weißer Niederschlag von Mercurochlorid bilden. Entsteht eine schwarze Fällung, so hat man zu viel Reduktionsmittel zugegeben, was unbedingt zu vermeiden ist. Die Flüssigkeit wird nun auf etwa 30° C abgekühlt, mit dem Indikator versetzt und mit 0,1 n-Bichromatlösung titriert, wobei die Farbe von Grün nach Blau umschlägt. Die grüne Farbe bildet sich allerdings erst nach Zugabe von einigen Tropfen Bichromatlösung. Sowohl bei der Chrombestimmung als auch bei der Eisenbestimmung kann man, falls übertitriert worden ist, mit Bichromat- bzw. Ferroammoniumsulfatlösung zurücktitrieren.

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **53**, 2906 (1931); vgl. diese Ztschrft. **93**, 366 (1933).

2. In Leder. Der Aufschluß und die Oxydation des Leders erfolgt in derselben Weise wie bei den Brühen, und zwar werden 1–6 g Leder (je nach Chrom- und Eisengehalt) in einen 300 ccm-Kjeldahlkolben gebracht, mit etwa 15 ccm Überchlorsäure versetzt und mit ganz kleiner Flamme in lose verschlossenen Kolben erhitzt. Die Temperatur wird dann so langsam gesteigert, daß die Bildung von dunklen Krusten sowie Verpuffung vermieden werden. Die weitere Behandlung erfolgt, wie bei der Analyse der Brühen beschrieben wurde.

Bei stark gefettetem Leder (Chromsohlleder, Sportleder) verwendet man nicht mehr als 1 g Leder auf 15 ccm Überchlorsäure und erhitzt zur Zerstörung der Fette zuerst 3–4 Stdn. mit ganz kleiner Flamme (Sparflamme des Bunsenbrenners). Leder, die Bariumsulfate enthalten, werden wie üblich aufgeschlossen. Man fügt jedoch zur Fällung des Bariums nach der Oxydation vor dem Verkochen noch einige Kubikzentimeter 5 n-Schwefelsäure hinzu und kann dann nach dem Verkochen das gebildete Bariumsulfat direkt abfiltrieren und bestimmen. Bei kiesel-säurehaltigen Ledern kann man nach der Oxydation und dem Verkochen die quantitativ¹⁾ gefällte Kieselsäure direkt abfiltrieren und wie üblich bestimmen. Bei Brühen und Ledern, die nur Eisen und kein Chrom enthalten, ist es zweckmäßig, vor dem Aufschluß einige Kubikzentimeter 0,1 n-Bichromatlösung zuzufügen. Das Bichromat wird dabei zuerst reduziert und wirkt während des Aufschlusses katalytisch. Ferner ist leichter zu sehen, wann der Aufschluß beendet ist. Bei Brühen und Ledern, die nur Chrom enthalten, kann die Chrombestimmung auch mit Kaliumjodid und Thiosulfat vorgenommen werden.

Der Vorteil der eben angeführten Methoden besteht darin, daß die Analyse ohne vorherige Veraschung sowohl in Brühen jeder Zusammensetzung als auch in Leder aller Art vorgenommen werden kann.

Die Bestimmung von Chrom im Chromleder durch Oxydation der organischen Stoffe des Leders und des Chroms durch ein Gemisch von Salpeter-, Schwefel- und Überchlorsäure haben G. F. Smith und V. R. Sullivan²⁾ näher beschrieben. Bei Anwendung obigen Gemisches lassen sich die im Leder vorhandenen organischen Stoffe (eigentliche Hautsubstanz, Öle, Fette, Wachse, Paraffin, Harze, Farbstoffe usw.) leicht zerstören. Spuren von Osmiumsäure und Vanadiumsalzen beschleunigen den Aufschluß. Die Oxydation des Chroms zu Chromsäure erfolgt erst nach vollendeter Zerstörung bzw. Oxydation der organischen Stoffe. Das oxydierte Chrom wird mit Ferro-sulfatlösung und diphenylaminsulfosaurem Natrium als Indikator titriert. Ist bei dem Aufschluß Vanadinsalz verwendet worden, so muß die Methode etwas abgeändert werden. Nähere Einzelheiten über die zu verwendenden Reagenzien sowie über den Aufschluß und die eigentliche Chrombestimmung sind im Original angegeben. An 65 Analysen, die mit einer

¹⁾ H. H. Willard und W. E. Cake, vgl. diese Ztschrft. 68, 115 (1926).
— ²⁾ Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. 30, 442 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 3342 (1935).

Genauigkeit von $\pm 0,02\%$ ausgeführt wurden, haben die Verfasser die Brauchbarkeit der Methode nachgewiesen.

Über die Möglichkeit des Ersatzes der maßanalytischen Methode der Eisenbestimmung in Eisengerbbrühen durch eine colorimetrische Methode berichtet L. J. Weiland¹⁾. Der Verfasser hat das Eisen in Eisengerbbrühen mit Kaliumpermanganat titriert und damit gute Resultate erzielt. Versuche, das Eisen mit Ammoniumrhodanid colorimetrisch zu bestimmen, haben zu keinem greifbaren Ergebnis geführt; der Grund dürfte darin zu suchen sein, daß man einerseits die Brühen zu stark verdünnen muß und daß andererseits die Begleitstoffe die Bestimmung stören.

Einen Bericht über die Bestimmung von Unlöslichem in Mimosa-Extrakten mit einer Bemerkung über die Farbbestimmung dieser Extraktionslösungen haben W. J. Seymour und A. W. Greenstein²⁾ veröffentlicht. Die nach der Filtermethode und nach der abgeänderten Methode von C. Riess³⁾ erhaltenen Resultate waren stets verschieden, insbesondere, wenn es sich um Extrakte handelte, die aus nichtgerbstoffreichen Rinden hergestellt waren. Die Riessmethode ergab stets höhere Werte an Unlöslichem, was die Verfasser darauf zurückführen, daß hier die Filtrationsdauer eine längere ist, wodurch vorhandene, kolloidale Nichtgerbstoffe von den Kaolinfiltern leichter zurückgehalten werden. Durch die längere Filtrationsdauer tritt weiterhin eine Farbverschiebung nach Rot ein, was die Verfasser belegen, indem sie die Lösungen einmal am Tageslicht und einmal im Dunkeln filtrieren. Dabei ergab sich, daß die im Tageslicht filtrierten Lösungen stets einen höheren Rotwert aufweisen als die im Dunkeln filtrierten. Wiederum hatten die nach der Riessmethode hergestellten Lösungen einen erheblich höheren Rotwert als die Lösungen, die man mittels Filterkerzen herstellte.

In einer Arbeit über die Bestimmung des Unlöslichen in pflanzlichen Gerbextrakten hat E. Stiasny⁴⁾ die Vor- und Nachteile der Sedimentations-, Zentrifugier-, Kerzen- und Kontaktmethode besprochen und nochmals auf die Vorteile der Riessmethode zur Bestimmung des Unlöslichen in pflanzlichen Gerbextrakten hingewiesen. Wie neuere Untersuchungen von Riess ergeben haben, konnte auch bei Anwendungen von größeren Mengen Kaolin (4 g) die Filtrationsgeschwindigkeit bei gleichbleibendem Gehalt an Gesamtlöslichem im Filtrat konstant gehalten werden. Diese neuen Versuchsergebnisse dürften nach Ansicht von Stiasny dazu beitragen, die Bedenken gegen die Riessmethode zu zerstreuen und ihre internationale Anwendung ermöglichen.

Ein Bericht über den Einfluß der Temperatur bei der Bestimmung des Wasserlöslichen im Leder stammt von H. B.

¹⁾ Ber. zentr.-wiss. Forsch.-Inst., Leder-Ind. (russ.) 1932, Nr. 6/7, 34; durch Chem. Zentrbl. 104, II, 648 (1933). — ²⁾ Journ. Int. Leather Trades Chem. 20, 166 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 417 (1936). — ³⁾ Collegium 1929, S. 103. — ⁴⁾ Collegium 1934, S. 285; durch Chem. Zentrbl. 105, II, 1567 (1934).

Merrill und C. Benrud¹⁾. Nach der Methode von J. A. Wilson²⁾ wird bei der Bestimmung des Wasserlöslichen in pflanzlich gegerbtem Leder die eingewogene Probe in einem Extraktionsapparat mittels Chloroforms von Fett befreit und erst dann mit laufenden Mengen destilliertem Wasser im Wilson-Kern-Extraktionsapparat ausgezogen, bis der Auszug mit Ferrichlorid keine positive Reaktion auf Gerbstoff gibt. Bei Kalboberleder dauert das Verfahren etwa 4 Tage bei einem stündlichen Verbrauch an destilliertem Wasser von etwa 500 *ccm*. Sobald der Auszug mit Ferrichlorid keine positive Reaktion mehr ergibt, wird das Leder quantitativ aus dem Extraktionsapparat genommen, erst bei 50° C, dann bei 102° C getrocknet und schließlich gewogen. Die Differenz zwischen 100% und der Summe der Prozentgehalte an Wasser, Fett und wasserunlöslichem Rückstand wird als Wasserlösliches angenommen.

Der Verfasser hat festgestellt, daß die durch die Jahreszeit bedingte Raumtemperatur nicht ohne Einfluß auf die Extraktion ist. Temperaturen zwischen 20 und 40° C haben wenig Einfluß auf die Bestimmung, dagegen ergeben Temperaturen, die zwischen 10 und 20° C liegen, zu niedrige Resultate. Es ist daher angebracht, in solchen Fällen das Wasser, das zum Extrahieren benutzt wird, auf 25° C zu erwärmen. F. Neumüller.

Sulfonierte Öle. Eine neue Methode zum Nachweis raffinierter Sulfuröle hat E. Jaffe³⁾ angegeben. Zu 20 *ccm* des Öls werden 30 *ccm* Chloroform und eine die Säurezahl etwas überschreitende Menge 10%ige Natronlauge zugefügt; das Ganze wird kräftig durchgeschüttelt, dies nach Zugabe von 10–15% Entfärbungserde wiederholt und die Lösung durch ein mit Chloroform befeuchtetes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wird in zwei gleiche Teile geteilt. Zu der einen Hälfte werden in einem Standzylinder mit Glasstopfen 3 *ccm* einer Mischung von 2 Vol. frisch bereiteter 30%iger alkoholischer Triäthanolaminlösung und 1 Vol. 5%iger alkoholischer Silbernitratlösung zugegeben. Nach kräftigem Schütteln läßt man absitzen und filtriert erneut durch ein mit Chloroform angefeuchtetes Filter. Bei Abwesenheit von Sulfuröl müssen beide Lösungen die gleiche Färbung aufweisen; anderenfalls tritt eine mehr oder minder starke gelbbraune Färbung ein.

Folgendes einfache Verfahren zur Ölbestimmung in sulfonierten Ölen haben D. Burton und G. F. Robertshaw⁴⁾ ausgearbeitet. Es beruht darauf, daß eine schnelle und vollständige Ölextraktion mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel erzielt wird.

50 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff, 100 *ccm* destilliertes Wasser und 50 *ccm* reine Salzsäure (D 1.19) werden in der angegebenen Reihenfolge in einen Scheidetrichter gegeben; der Tetrachlorkohlenstoff kommt zuerst hinein, so daß er einen Abschluß gegen die Säure bildet. Dann werden 5 *g* sulfoniertes Öl in den Trichter gegossen, der sofort kräftig geschüttelt wird.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 4, 66 (1932). ²⁾ Journ. Americ. Leather Chem. Assoc. 16, 264 (1921). – ³⁾ Ind. chimica 9, 890 (1934); durch Chem. Zentrbl. 105, II, 3456 (1934). – ⁴⁾ Fette u. Seifen 43, 152 (1936).

Unterläßt man dies, so kann es geschehen, daß das Öl an der Trichterwandung festhaftet und schwer wegzubringen ist. Man schüttelt 40mal hin und her, läßt 30 Min. stehen und schüttelt nochmals kräftig. Falls Lösungsmitteltropfen an der Oberfläche der sauren Lösung hängen bleiben, kann man sie durch einen kurzen Schlag zum Untersinken bringen. Man läßt über Nacht stehen und die Tetrachlorkohlenstoffschicht zur Vermeidung jeglichen Verlustes durch einen Trichter in einen tarierten Kolben ablaufen. Verbleibende Reste werden durch 2- oder 3maliges Behandeln mit je 5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff vollständig herausgewaschen, indem man diesen an der Wandung des Trichters heruntergießt und dann in den tarierten Kolben abläßt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird auf dem Wasserbad verjagt, der Rückstand 1 Stde. im Trockenschrank bei 100° getrocknet, 20 Min. lang im Exsiccator abgekühlt und gewogen. Man erhitzt nochmals $\frac{1}{2}$ Stde. im Trockenschrank, um sicher zu sein, daß sämtlicher Tetrachlorkohlenstoff entfernt ist. In manchen Fällen kann man zu einem genaueren Ergebnis kommen, wenn man die Lösung in der Kälte im Vakuum eindampft, doch muß man dann darauf achten, daß der gesamte Tetrachlorkohlenstoff wirklich entfernt wird.

Zur Erkennung sulfonierter Öle in Emulsionen oder ihren wäßrigen Lösungen gibt man nach E. J. French¹⁾ zu 10 *ccm* derselben 1 *ccm* Salzsäure zu; nach kurzem Kochen kann etwa vorhandene Schwefelsäure mit Bariumchlorid nachgewiesen werden. Die Zersetzung mit Salzsäure bewirkt ferner eine Abscheidung der Fette und Öle, die zumeist in mehreren Schichten erfolgt, die getrennt Öl, freie Fettsäuren und Gummistoffe enthalten. Durch Anwendung eines graduierten Zylinders kann die Trennung auch quantitativ durchgeführt werden. Der wäßrige Anteil wird ferner auf Ammoniak geprüft. Der Gehalt an Seife wird im ursprünglichen Material titrimetrisch mit Methylorange als Indikator bestimmt.

H. Brückner.

¹⁾ Text. Colorists 58, 103 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 4228 (1936).

Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote und Krekeler¹⁾ und der in DRP. 642166 der I. G. Farbenindustrie beschriebenen Apparaturen in der chemischen Technik, insbesondere zur Bestimmung von Halogenen, Schwefel und anderen flüchtigen Elementen.

Von

B. Wurzschnitt und W. Zimmermann.

Mitteilung aus dem Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie,
Werk Ludwigshafen.

[Eingegangen am 14. September 1938.]

Die Veranlassung zur Ausführung einer Halogenbestimmung liegt in der chemischen Technik aus den mannigfaltigsten Gründen in immer steigendem Maße vor. Halogenierte organische Stoffe haben immer mehr technische und industrielle Verwendung gefunden. Es sei hier nur an die halogenhaltigen Farbstoffe fast aller Farbstoffklassen, an die Herstellung von Chlorkautschuk als Lackrohstoff, an die wichtigen halogenhaltigen Kunststoffe z. B. der Polyvinylchloridreihe, die halogenhaltigen hochsiedenden Stoffe zur Wärmeübertragung, die halogenhaltigen künstlichen Wachse, Lösungs- und Reinigungsmittel, die halogenhaltigen Feuerlöschmittel und endlich an die halogenhaltigen, pharmazeutisch verwendeten chemischen Produkte erinnert.

Nicht nur ihre wissenschaftliche Ausarbeitung, sondern auch ihre Herstellung erfordert die laufende Kontrolle ihres Halogengehaltes, und vielfach beruht ihr Nachweis und ihre Gehaltsbestimmung allein auf der Bestimmung ihres Halogengehaltes.

Handelt es sich in diesen Fällen um die Halogenbestimmung im Rahmen der sogenannten quantitativen Elementaranalyse (Bestimmung konstitutionell gebundenen Halogens), so gibt es andererseits auch zahlreiche Fälle, in denen durch die Analyse gerade der Nachweis erbracht werden soll, daß das chemische Produkt kein Halogen enthält. Hier soll die quantitative Bestimmung der kleinen und kleinsten Mengen Halogen (Spurenbestimmung) durch den Analytiker dem Betriebsführer sagen, wie nahe er seinem Ziel schon gekommen ist. Es sei hier nur an die Bestimmung des Chlors im Benzaldehyd oder der Benzoesäure oder in anderen, über eine Halogenverbindung hergestellten organischen Produkten erinnert, bei deren späterer Verwendung Halogenspuren stören.

¹⁾ Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 463 (1934).

Ebenso gehört der Schwefel entweder als legaler Bestandteil, z. B. in Farbstoffzwischenprodukten und Farbstoffen, Netz- und Emulgiermitteln, Wasch- und Reinigungsmitteln, Gerbmitteln, in künstlichem und natürlichem vulkanisiertem Kautschuk usw., oder als unerwünschte Verunreinigung, z. B. in Benzol, Benzin, Schmierölen usw., zu den am häufigsten in organischen Verbindungen zu bestimmenden anorganischen Bestandteilen.

Die immer stärker in Erscheinung tretende Bedeutung der chemischen Industrie und damit ihre wachsende Erzeugung ließen den Schwefelsäureverbrauch stark in die Höhe gehen. Die analytische Kontrolle des Schwefelgehalts des Schwefelkieses, eines der wichtigsten Rohstoffe für die Erzeugung der Schwefelsäure, und die des aus ihm bei seiner Abröstung entstehenden Kiesabbrandes haben daher ebenfalls immer mehr an Bedeutung gewonnen.

Es ist deshalb nicht nur von wissenschaftlichem Interesse, sondern auch von großer wirtschaftlicher Bedeutung, einmal festzustellen, welche Methoden uns denn zur Ausführung solcher Halogen- und Schwefelbestimmungen zur Verfügung stehen und wie ihr wirtschaftlicher Nutzeffekt in bezug auf Arbeitszeit und Chemikalienverbrauch ist. Betrachten wir zunächst die Verfahren zur Bestimmung von Halogenen und Schwefel als konstitutionelle Bestandteile organischer Substanzen. Da bei allen dafür bekannt gewordenen Verfahren die eigentliche analytische Bestimmung der Halogene bzw. des Schwefels nach den bekannten klassischen, gewichts- oder maßanalytischen (acidimetrischen, jodometrischen oder argentometrischen) Methoden bzw. mittels Barium- oder Benzidinsalzen erfolgt, handelt es sich bei den Methoden, die wir hier besprechen wollen, gar nicht um eigentliche Bestimmungsmethoden, sondern vielmehr um vorher durchzuführende Methoden zur Zerstörung der organischen Substanz oder mindestens zum Herauslösen der Halogene bzw. des Schwefels aus der organischen Bindung und Überführung in den ionogenen Zustand als Halogenid bzw. Sulfat-Ion.

Wohl die älteste, aber auch jetzt noch häufig angewendete und praktisch in den meisten Fällen zum Ziel führende Aufschlußmethode hat L. Carius¹⁾ 1865 angegeben. Sie beruht darauf, daß die halogen- oder schwefelhaltige Substanz mit reiner konz. Salpetersäure im Einschmelz- oder Schießrohr unter Druck aufoxydiert wird, wobei im Falle halogenhaltiger Substanzen noch Silbernitrat zugesetzt wird. Jeder, der solche Bestimmungen ausgeführt hat, weiß, daß diese Methode viel Geschick, Zeit und Geduld erfordert und daß an sie anschließend nur eine gewichtsanalytische Aufarbeitung erfolgen kann. Der von M. Dittrich²⁾ gemachte

¹⁾ Ann. der Chem. **136**, 129 (1865); vgl. auch diese Ztschrft. **1**, 240 (1862); **4**, 451 (1865). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 3385 (1903).

Vorschlag, die Zerstörung der organischen Substanz durch Kochen mit sauren Persulfatlösungen vorzunehmen, wurde von ihm lediglich für gewisse halogenhaltige Verbindungen der aliphatischen Reihe als brauchbar gefunden, gibt aber für aromatische Verbindungen zu niedrige Werte. Dagegen stellt das von H. Baubigny und C. Chavanne¹⁾ vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung von Halogenen bei relativ hoch siedenden Substanzen bei seiner allgemeinen Anwendbarkeit auch heute noch eine sehr brauchbare und wichtige Methode dar, die dann besondere Vorteile bietet, wenn es sich um die gleichzeitige Bestimmung von Chlor und (oder) Brom neben Jod handelt. Sie beruht auf der oxydativen Zerstörung der organischen Substanz durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure, Kaliumbichromat oder Chromsäure und Silbernitrat auf 150—170° C und ist verhältnismäßig einfach und rasch durchführbar. Alkalisch führen die Oxydation Rivot, Beudant und Daguin²⁾ durch, indem sie die organischen Substanzen in wäßriger Kalilauge lösen und Chlorgas einleiten. Dieses Aufschlußverfahren ist natürlich nur für die Bestimmung von Schwefel und auch hier nicht allgemein anwendbar.

In den Fällen, in denen etwa schwefelhaltige Substanzen sich nach Carius nicht vollständig oxydieren lassen, führt die von Adolf v. Baeyer³⁾ modifizierte Methode durch Glühen der Substanz mit Kalk bzw. Soda in einer einseitig zugeschmolzenen, 300—400 mm langen Verbrennungsröhre zum Ziel. Sie wird vielfach auch zur Zerstörung halogenhaltiger Substanzen angewendet und führt dabei rascher zum Ziel als die Cariusmethode. Entgegen den Angaben der Literatur⁴⁾ läßt sich diese Methode auch zur gleichzeitigen Bestimmung von in der organischen Substanz vorhandenem Schwefel und Halogen benutzen, indem die erhaltene Aufschlußlösung zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt und dann in aliquoten Teilen verarbeitet wird. Die Rohrfüllung dieser Methode wurde vielfach variiert. So setzt ihr Kolbe⁵⁾ zur Schwefelbestimmung noch Kaliumchlorat, W. J. Russel⁶⁾ Quecksilberoxyd zu. E. Kopp⁷⁾ arbeitet mit einer Rohrfüllung aus Eisenoxyd und metallischem Eisen.

Von Liebig stammt die Methode der Kalihydratschmelze in der Silberschale in Gegenwart von Salpeter zur Schwefelbestimmung, deren Anwendung aber auf nicht flüchtige Substanzen beschränkt ist. Ebenso sind die von A. Edinger⁸⁾ sowie H. H. Pringsheim und J. A. Gibson⁹⁾

¹⁾ Compt. rend. **136**, 1197 (1903); vgl. diese Ztschrift. **43**, 56 (1904). —

²⁾ Compt. rend. **37**, 835 (1853). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1156,

1163 (1905). — ⁴⁾ W. Meyer und P. Jakobson, Lehrbuch der organischen

Chemie, 2. Aufl., I. S. 31 (1907). — ⁵⁾ R. Fresenius, Anleitung zur quanti-

tativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II. S. 74 (1877—1887). — ⁶⁾ Journ.

f. prakt. Chem. **64**, 230 (1855). — ⁷⁾ Vgl. diese Ztschrift. **15**, 107 (1876). —

⁸⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **28**, 427 (1895); siehe auch diese Ztschrift. **34**,

362 (1895). — ⁹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 2459 (1905).

vorgeschlagenen Zerstörungsmethoden durch Schmelzen mit einem Gemisch von Natrium-superoxyd und Soda oder unverdünntem Natrium-superoxyd in geeigneten Tiegeln sehr elegant und einfach, leider aber nicht allgemein, d. h. nicht bei leichtflüchtigen Substanzen anwendbar. Doch lohnt es sich immer, insbesondere bei Serienanalysen, durch einen mittels Parallelbestimmung nach Carius oder einer anderen zuverlässigen Methode kontrollierten Vorversuch zu prüfen, ob die Methode anwendbar ist, da sie dann viel Zeit spart. Nach unseren Erfahrungen sind diese Methoden insbesondere zur Schwefelbestimmung in Sulfo- und Sulfo-carbonsäuren bzw. deren Salzen geeignet. Dieselben Vorbehalte gelten für die Löwigsche Methode¹⁾, bei der in Substanzen von saurem Charakter, z. B. halogenhaltigen Säuren, das Halogen durch Lösen derselben in Lauge, Eindampfen und schwaches Veraschen bestimmt wird. Das United States Department of Agriculture²⁾ schreibt die Bestimmung des Gesamtschwefels in organischen Farbstoffen in der Parrbombe vor, die gewißmaßen einen verschraubbaren Tiegel nach Pringsheim aus Nickelstahl darstellt. S. W. Parr³⁾ empfiehlt sein Verfahren auch zur Bestimmung des Gesamtschwefels im Schwefelkies⁴⁾. Im Anschluß daran seien die Verfahren zur Verbrennung der organischen Substanz in der calorimetrischen Bombe genannt, wie sie z. B. besonders für die organische Elementaranalyse zur Bestimmung von Schwefel und Halogenen von O. Clauder⁵⁾ konstruiert worden ist.

Sehr häufig wurden zur Halogenbestimmung auch Methoden empfohlen, die auf einer Herauslösung des Halogens mittels naszierenden Wasserstoffs mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von Katalysatoren beruhen. Es seien hier als wichtigste die folgenden genannt: M. B. Stschigol⁶⁾ bestimmt organisch gebundenes Halogen durch Einwirkung von gepulvertem metallischen Zink in essigsaurem Medium in Gegenwart von Kupfersulfat als Katalysator. M. Busch⁷⁾ verwendet zur Erzeugung des naszierenden Wasserstoffs Hydrazin in alkalischer Lösung, als Katalysator Palladium, auf Calciumcarbonat niedergeschlagen. A. Stepanow⁸⁾ und ebenso J. Drogin und M. A. Rosanoff⁹⁾ enthalogenieren in äthylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium. A. Kékulé¹⁰⁾ hat dies bei

¹⁾ R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Aufl., II, S. 91 (1877–1887). — ²⁾ Department Bulletin No. 1390 v. April 1926, S. 18 (Government Printing Office Washington). — ³⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **22**, 646 (1900); **24**, 167 (1902); vgl. auch diese Ztschrft. **43**, 258 (1904); **44**, 317 (1905). — ⁴⁾ Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, Teil 1, S. 476 (1932). — ⁵⁾ Ber. Ung. Pharm. Ges. **11**, 246 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 89 (1935). — ⁶⁾ Pharm. Journ. (ukrain.) **2**, 509 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, II, 1411 (1930). — ⁷⁾ Angew. Chem. **47**, 536 (1934). — ⁸⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **39**, 4056 (1906); vgl. diese Ztschrft. **48**, 643 (1909). — ⁹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 711 (1916); vgl. diese Ztschrft. **59**, 257 (1920). — ¹⁰⁾ Ann. der Chem. Suppl., S. 338 (1861).

Halogensubstitutionsprodukten der Fettreihe mit Natriumamalgame in Wasser getan. Den Ersatz des Wassers bzw. des Äthylalkohols durch den höher (bei 128—132° C) siedenden Isoamylalkohol durch G. Favrel und Bucher¹⁾ halten wir für eine Verbesserung dieser Methodik, die aber leider nicht allgemein und daher nicht auf Substanzen, bei denen dem Analytiker nicht wenigstens die Bindungsart der Halogene bekannt ist, anwendbar ist. Nicht mit Wasserstoff, sondern mit Natrium arbeitet die Methode von C. W. Clifford²⁾, bei der die organischen Substanzen in einem Dewargefäß in flüssigem Ammoniak gelöst oder feinst gepulvert suspendiert mit metallischem Natrium behandelt werden.

Eine Reihe weiterer Zerstörungsmethoden bedient sich der atmosphärischen Luft oder des Sauerstoffs als Oxydationsmittel: A. Sauer³⁾, G. Brügelmann⁴⁾, Th. Poleck⁵⁾, C. M. Warren⁶⁾ und W. G. Mixer⁷⁾ führen die Schwefel-, zum Teil auch die Halogenbestimmung in organischen Substanzen durch Verbrennung in einem beiderseitig offenen Verbrennungsrohr mittels Luft oder Sauerstoffs durch. Die Absorption der Verbrennungsgase erfolgt dabei zum Teil mit Bleisuperoxyd, mit Bromlösung, mit Brom-Salzsäure, Calciumhydroxyd, Natronkalk, Soda-Alkalibichromatgemisch usw. Allgemeine Bedeutung haben diese Methoden aber nicht erlangt. M. Dennstedt⁸⁾ verbrennt ebenfalls im Sauerstoffstrom, wobei die Verbrennungsgase noch über einen erhitzten Platinkontakt streichen. Die Oxydationsprodukte von Halogen oder Schwefel werden in vorgelegter Sodalösung absorbiert und in üblicher Weise bestimmt. Ähnlich, aber unter Absorption der Halogene oder des Schwefels in einem sogenannten Perlenrohr mittels Sodalösung oder Perhydrols, arbeitet die Mikrobestimmungsmethode nach F. Pregl⁹⁾, wobei darauf hingewiesen sei, daß der Aufschluß sowohl nach Carius als auch nach Baubigny und Chavanne und in der Parrbombe in der Literatur ebenfalls schon als Mikromethode beschrieben worden ist.

Nicht zur Bestimmung konstitutionell gebundenen Schwefels oder Halogens, sondern, wenigstens ursprünglich nur dafür ausgearbeitet, zur Spurenbestimmung dienen die nachfolgenden Methoden:

J. Rothe¹⁰⁾ zerstört Mineralöle usw. zur Schwefelbestimmung mittels Salpetersäure in Gegenwart von Magnesiumoxyd, Eschka¹¹⁾ und Rothe¹²⁾

¹⁾ Ann. Chim. anal. appl. [2] 9, 321 (1927); vgl. diese Ztschrft. 88, 63 (1932). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 41, 1051 (1919); vgl. diese Ztschrft. 62, 80 (1923). — ³⁾ Diese Ztschrft. 12, 32 u. 178 (1873). — ⁴⁾ Diese Ztschrft. 15, 1 (1876). — ⁵⁾ Diese Ztschrft. 22, 171 (1883). — ⁶⁾ Diese Ztschrft. 5, 169 (1866). — ⁷⁾ Diese Ztschrft. 12, 212 (1873). — ⁸⁾ J. Houben, Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., I, S. 76 (1925). — ⁹⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. (1935). — ¹⁰⁾ Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., IV, S. 679 ff. (1933). — ¹¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 13, 344 (1874); siehe auch Berl-Lunge, a. a. O., IV, S. 680. — ¹²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 22, 436 (1909); siehe auch Berl-Lunge, a. a. O., II, Teil 1, S. 15.

bestimmen den Schwefelgehalt von Kohlen, Mineralölen, Asphalten usw. durch Verbrennung mit dem sogenannten Eschkagemisch aus zwei Teilen Magnesia und einem Teil wasserfreier Soda, M. Holliger¹⁾ setzt diesem Gemisch noch Kobaltoxyd zu und führt die Verbrennung nicht im Platintiegel, sondern im Verbrennungsrohr durch. W. Hempel und E. Graefe²⁾ empfehlen dafür ihre inzwischen von J. Marcusson und H. Döscher³⁾ verbesserte Flaschenmethode, bei der die Substanz mittels eines mit Watte und etwas Salpeter beschickten Platinkästchens in einer wäßrige Natriumhydroxydlösung als Absorptionsmittel enthaltenden und mit Sauerstoff gefüllten Flasche verbrannt wird. Weiter wurden zur Bestimmung von Spuren Schwefel in Benzin, Ölen, Phenolen oder von Halogenen in Benzaldehyd und anderen organischen Stoffen die sogenannten „Lampenmethoden“ vorgeschlagen, die darauf beruhen, daß eine bestimmte Menge der organischen Substanz mittels einer kleinen Dochtlampe, deren Brennstoffgefäß mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist, verbrannt wird. Die Verbrennungsgase werden über geeignete Absorptionsmittel geleitet und in ihnen dann die zu bestimmenden Bestandteile quantitativ ermittelt. Bei sehr kleinen Gehalten an Schwefel und Halogenen, die oft nur einige Tausendstel Prozent betragen dürfen, versagen diese Lampenmethoden, soweit sie auf eine besondere Reinigung der zur Verbrennung benutzten Luft verzichten. Zur Verbrennung von etwa 10 g Substanz sind immerhin etwa 3—5 Stdn. Zeit erforderlich, und während dieser Zeit wird eine beträchtliche Menge Luft mit den Verbrennungsgasen durch die Absorptionsmittel gesaugt oder gedrückt. Ist die Luft nicht vollständig frei von Schwefel- und Halogenspuren, und das ist in chemischen Betrieben gelegentlich der Fall, dann werden oft ganz erheblich zu hohe Chlor- und Schwefelwerte gefunden. Schimmel & Co.³⁾ bedienen sich deshalb einer Lampeneinrichtung mit Verbrennung in vorgereinigter Luft, ebenso hat V. Zahn⁴⁾ die A.S.T.M.-Lampenmethode⁵⁾ durch die Verwendung gereinigter Luft zur Bestimmung von Zehntausendstel Prozent Schwefel in Flüssigkeiten oder Gasen geeignet gemacht⁶⁾.

Ebenfalls der Spurenbestimmung dient die von J. Voigt⁷⁾ entwickelte dochtlose Lampe aus Glasrohr, in der die zu verbrennende Substanz primär im Wasserstoffstrom vergast und sekundär unter Zutritt

¹⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **22**, 436 (1909); siehe auch Berl-Lunge, a. a. O., II, Teil 1, S. 15. — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. **50**, 387/88 (1911); siehe auch Berl-Lunge, IV, a. a. O., S. 14 u. 680. — ³⁾ Schimmels Berichte 1921, S. 56. — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **9**, 543 (1937). — ⁵⁾ Vgl. auch diese Ztschrft. **85**, 236 (1931); **88**, 470 (1932); **90**, 151 (1932). — ⁶⁾ Über Fehlermöglichkeiten bei der Luftreinigung und ihre Vermeidung siehe später Seite 332. — ⁷⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. **35**, 654 (1922); vgl. diese Ztschrft. **68**, 254 (1926). [Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, jetzt I. G. Farbenindustrie.]

von Sauerstoff in einer Knallgasflamme verbrannt wird. Die Absorption des Chlors oder des Schwefels aus den Verbrennungsgasen erfolgt mittels gekörnter Soda bzw. mit Perhydrol benetzter Glasperlen. R. Lucas und F. Graßner¹⁾ beschrieben eine ähnliche Apparatur aus Quarz und benutzten sie für die Schwefelspurenbestimmung in Teeren, Teerölen und ähnlichen Produkten, die nicht flüchtige bzw. erst oberhalb 300⁰ siedende Anteile enthalten. Wie wir gefunden haben, wird bei der Halogenbestimmung nach Voigt schon im Blindversuch, d. h. bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff allein ohne Substanzeinwage, stets etwas Chlor im Absorptionsmittel gefunden. Als Ursache dieses Chlors ist der Wasserstoff anzusehen, der ja von der Alkalichlorid-Elektrolyse her noch minimalste Spuren Chlor enthalten kann. Da es nicht gelingt, diese Spuren Chlor vollständig mit Wasser, Natronlauge oder Silbernitratlösung als Absorptionsmittel zurückzuhalten, ist anzunehmen, daß sie zum Teil auch in organischer Bindung vorhanden sind. Der Wasserstoff wurde bei uns daher vor seiner Reinigung im Natriumhydroxyd-Turm, der mit Natriumhydroxyd in Plätzchenform beschickt ist, über einen stark erhitzten Katalysator aus Platinblech oder Platinbimsstein geleitet und erst dann zur Bestimmung verwendet.

Das Arbeiten mit Knallgas in der Voigtschen Lampe erfordert aufmerksamste Bedienung, wenn Explosionen sicher vermieden werden sollen. Manche Substanzen verkohlen dabei derart, daß sich die das Wasserstoff-Substanzgemisch in den Sauerstoffraum führende Capillare an ihrem brennenden Ende verstopft und nur gelegentlich mit einigen Kunstgriffen wieder geöffnet werden kann. Bei unerwartet hohen Gehalten an Halogenen oder Schwefel ist außerdem auch die Absorptionseinrichtung nicht genügend wirksam. Wir haben unser Interesse daher den Bestimmungsmethoden zugewandt, bei denen die Zerstörung der organischen Substanz in einem Verbrennungsrohr mittels Luft oder Sauerstoffs erfolgt. Diese Methodik erscheint prinzipiell als die richtigste: Der Zerstörungsvorgang kann in seinem ganzen Verlauf beobachtet und reguliert werden. Es werden keine festen und flüssigen Reagenzien, wie Schwefelsäure, Chromsäure, Salpetersäure, Magnesiumoxyd usw., zur Zerstörung benötigt, die insbesondere bei der Spurenbestimmung und den im Vergleich zu diesen Spuren sehr großen anzuwendenden Mengen dieser Reagenzien manchmal nicht unbedeutende Blindwertkorrekturen erfordern. Luft und Sauerstoff dagegen sind billige, in genügender Reinheit zur Verfügung stehende oder leicht zu reinigende Reagenzien. Die Art und die Menge der vorzulegenden Absorptionsmittel kann unabhängig von der Zerstörung, dem zu erwartenden Gehalt an den zu bestimmenden

¹⁾ Mikrochemie **6**, 116 (1928). [Analytisches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie, Werk Oppau.]

Anteilen und der beabsichtigten weiteren analytischen Aufarbeitungsmethode entsprechend gewählt werden. Die Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom müßte sich mit ein und derselben Apparatur in gleicher Weise auf alle Substanzen, seien sie fest, gasförmig oder flüssig, leicht oder schwer flüchtig, auch auf solche mit anorganischen Bestandteilen und ohne Rücksicht darauf anwenden lassen, ob es sich um eine Spurenbestimmung oder um eine Elementaranalyse handelt und ob man dabei Halogene oder Schwefel oder beide bestimmen soll. Wie oben schon erwähnt, haben sich die zu diesem Zweck vorgeschlagenen Methoden von Sauer, Poleck, Warren, Mixter und Brügelmann nicht einführen können. Auch die von H. ter Meulen und J. Heslinga¹⁾ vorgeschlagene Verbrennungsmethode, bei der die Substanz, z. B. ein Schweröl²⁾, in einem glühenden Quarzrohr im Luftstrom verbrannt wird, entsprach nicht allen an eine Methode insbesondere zur Bestimmung größerer Gehalte konstitutionell gebundenen Schwefels zu stellenden Anforderungen. J. Sielisch und R. Sandke³⁾ konnten z. B. nach der Methode von ter Meulen-Heslinga (a. a. O.) sowie auch ihrer Abänderung durch F. Seidenschnur und A. Jäppelt⁴⁾ des öfteren keine vollständige Verbrennung erzielen, und K. Fischer und W. Heß⁵⁾ fanden zu niedrige Schwefelwerte, weil das bei der Verbrennung zum Teil entstehende Schwefeltrioxyd in der von ihnen benutzten Vorlage nicht quantitativ absorbiert wird. F. Seelig⁶⁾ bestimmt in Bitumen den Schwefelgehalt, indem er dieses in einer Pettenkoferischen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas im Sauerstoffstrom verbrennt, die Verbrennungsgase in Natronlauge auffängt und die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch bestimmt. Auch diese für einen speziellen Zweck ausgearbeitete Methode schien uns für eine so allgemeine Verwendung, wie wir sie erstrebten, nicht geeignet. Nach den angegebenen Beleganalysen erlaubt die von Sielisch und Sandke (a. a. O.) vorgeschlagene Methode der Verbrennung im Luftstrom schon eine erheblich umfangreichere Anwendung insbesondere zur Spurenbestimmung. Es wurden Schwefelwerte von 0,03% bis 6,20% in den verschiedensten Substanzen und Gemengen bestimmt. Einheitliche definierte chemische schwefelhaltige Substanzen mit bekanntem Schwefelgehalt wurden allerdings nicht untersucht. Nicht als Vorteil, sondern als Nachteil dieser Methode empfanden wir, daß sie, um die Gefahr von Explosionen zu vermeiden, ausschließlich⁷⁾ für die Verwendung

¹⁾ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 37 (1927). —

²⁾ Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., IV, S. 684 (1931). — ³⁾ Angew. Chem. 45, 130 (1932); vgl. diese Ztschrft. 107, 216 (1936). Zentrallaboratorium der Rütgerswerke Charlottenburg.

— ⁴⁾ Braunkohlenarchiv 1930, Nr. 31, S. 44. — ⁵⁾ Erdöl u. Teer 5, 83 (1929). — ⁶⁾ Chem. Ztg. 55, 145 (1931). — ⁷⁾ F. Seelig, Angew. Chem. 45, 281 (1932); vgl. diese Ztschrft. 107, 217 (1936).

von Luft als Verbrennungsmittel ausgearbeitet wurde. Denn abgesehen davon, daß manche schwer verbrennliche Substanzen erst im Sauerstoffstrom vollständig verbrennen, erlaubt dieser natürlich auch eine raschere Verbrennung, was insbesondere bei größeren Einwagen von Wichtigkeit ist.

W. Grote und H. Krekeler¹⁾ haben, angeregt durch eine Arbeit von P. H. Prausnitz²⁾ über die Verwendung von porösen Glasfilterplatten aus gesintertem Glaspulver zur Verhinderung des Zurückschlagens entflammter Gasluftgemische, eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Schwefel und Halogenen in verbrennlichen Substanzen beschrieben, die uns zur Vornahme weiterer Versuche sehr geeignet erschien. Die beiden Autoren beschreiben ihre Apparatur (Abb. 40) wie folgt: „Die

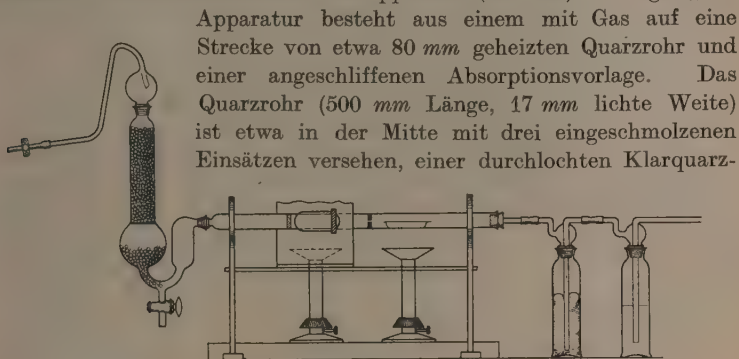


Abb. 40.

platte und zwei Quarzfilterplatten. Die Klarquarzplatte dient dazu, die brennbaren Dämpfe mit der Luft gut zu mischen sowie ein etwaiges Weiterlaufen flüssigen, noch nicht verdampften Materials zur ersten Filterplatte hin zu vermeiden. Letztere soll ein Zurückschlagen der sich hinter ihr entzündenden Flamme verhindern. Die zweite Filterplatte hält den bei unvorsichtigem Verbrennen infolge Sauerstoffmangels etwa gebildeten Ruß zurück. Die Absorptionsvorlage enthält eine dicke, feinporige Glasfilterplatte und darunter eine kugelförmige Erweiterung, die zum Teil mit Glaskugeln gefüllt ist. Der Raum über der Filterplatte ist zu etwa zwei Dritteln ebenfalls mit Kugeln gefüllt. Die in die Vorlage hineinzugebende Absorptionsflüssigkeit wird etwa hälftig auf diese beiden Räume verteilt. An die Absorptionsvorlage, die mittels eines unten angebrachten Hahnes leicht entleert und gespült werden kann, wird ein

¹⁾ Angew. Chem. 46, 106 (1933); vgl. diese Ztschrft. 98, 463 (1934) (Edeleanugesellschaft Berlin); vgl. auch diese Ztschrft. 114, 218 (1938). —

²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 41, 1066 (1928) [Schott und Gen., Jena].

Vakuum angelegt, mit dessen Hilfe Luft bzw. ein Gemisch von Sauerstoff und Luft und das zu verbrennende Gas durch die ganze Apparatur gesaugt wird.“

Da diese Methodik geeignet erschien, sowohl die Voigtsche Lampenmethode zur Bestimmung von Spuren Halogen oder Schwefel, als auch infolge der schnelleren Durchführbarkeit der Analysen die Carius- und Pringsheimmethode zur Elementaranalyse zu ersetzen, haben wir sie sofort einer eingehenden Nachprüfung unterzogen und auf Grund der dabei erzielten Ergebnisse seit Mitte 1933 in weitestem Umfange angewendet. Über unsere seither gemachten Erfahrungen soll im folgenden berichtet werden.

Statt der Gasheizung für das zwischen den beiden Filterplatten liegende etwa 80 mm lange Stück des Quarzrohres haben wir sehr bald eine elektrische Heizung mittels eines kleinen geschlossenen elektrischen Blocköfchens mit Aussparung zum Durchschieben des Quarzrohres verwendet, da sich gezeigt hatte, daß dadurch eine gleichmäßigere und intensivere Beheizung der Verbrennungszone erreicht wird.

Wir hatten von allem Anfang an größten Wert darauf gelegt, daß alle Verbrennungen in der Apparatur so erfolgten, daß dabei keine Ruß- oder Kohlenstoffabscheidung auftrat. Denn nur so waren wir sicher, daß die Substanz restlos verbrannt und aller Schwefel bzw. alles Halogen abgespalten war. Dazu mußte ein genügend starker Luftstrom angewendet werden, damit jeweils in der Verbrennungszone der zur Verbrennung nötige Sauerstoff im Überschuß zur Verfügung stand.

Gleichzeitig suchten wir dadurch zu erreichen, daß die Zusammensetzung des Substanzdampf-Luftgemisches in bezug auf den Substanzdampf jeweils unterhalb der unteren Explosionsgrenze lag. Denn wenn auch die Quarzfilterplatte ein Zurückschlagen der Flamme aus der Verbrennungszone in die Verdampfungszone, wie wir den Raum nennen, in dem sich das Schiffchen mit der Substanz befindet oder in den die Substanz eingetroppt oder eingegast wird, wirksam verhindert, so haben wir doch in zahlreichen Fällen beim Erhitzen der Substanz mit dem dafür vorgesehenen Gasbrenner in der Verdampfungszone Explosionen bzw. schwache Verpuffungen beobachtet, wenn die zu verbrennende Substanz in sehr weiten Grenzen explosive Gemische liefert oder das Gemisch zu reich an Substanzdampf ist. In bezug auf die quantitative Absorption der in den Verbrennungsgasen befindlichen zu bestimmenden Bestandteile machte dieser von uns bevorzugte starke Luftstrom keinerlei Schwierigkeiten. Die Absorption erfolgt infolge der außerordentlich guten Aufteilung des Gasstroms in der Absorptionsflüssigkeit und des jedes Entweichen vernebelter Flüssigkeitsteilchen verhindernden Aufbaus der Absorptionsvorlage auch bei stärkster Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase quantitativ. Aber dafür trat eine andere Schwierigkeit

auf: Bei unbekannten Substanzen, deren Verhalten im Luft- oder Luft-Sauerstoffstrom man nicht kennt, war es manchmal schwierig, von Anfang an die richtige Geschwindigkeit und das richtige Luft-Sauerstoff-Mischungsverhältnis dieses Stromes einzuhalten, so daß es öfters zum Zurückkriechen der Substanz oder zu Verpuffungen in der Verdampfungszone kam, die zwar weiter keinen Schaden anrichteten, aber doch den Gummistopfen, durch den das Einleiten des Luft- oder Luft-Sauerstoffstroms über die Substanz hinweg in das Verbrennungsrohr erfolgte, heftig herausdrückten und dadurch zu einem neuen Ansatz der angefangenen, aber nicht mehr brauchbaren Analyse zwangen. Dieselben Schwierigkeiten wurden uns auch von anderer Seite berichtet. Wir halfen uns hier anfangs so, daß wir bei unbekannten Substanzen immer zuerst im schnellen Luftstrom langsam verdampften oder verkokten, um erst dann im reinen Sauerstoffstrom nachzuverbrennen. Aber trotz dieser Vorsichtsmaßregeln traten oft Schwierigkeiten auf bei Substanzen, die einerseits zur Verbrennung viel Sauerstoff benötigen und andererseits einen relativ hohen Dampfdruck besitzen, also auch schon ohne Erwärmung in den für die Verbrennungszone richtig eingestellten Luftstrom so viel Substanz abgeben, daß in der Verdampfungszone bereits ein explosives, in der Verbrennungszone aber ein rußendes Gemisch vorhanden ist. Auf die weitere Gefahr der Peroxydbildung haben ja schon Grote und Krekeler aufmerksam gemacht.

Abänderung des Grote-Krekeler-Rohres nach DRP. 642166.

Die Schwierigkeiten, die wir dadurch beispielsweise bei der Verbrennung größerer Einwagen von Benzaldehyd zur Bestimmung von Spuren Chlor, aber auch bei gewissen Azokörpern hatten, veranlaßten uns, die Konstruktion der Verbrennungsapparatur so zu ändern, daß diese Mißstände nicht auftraten und in jedem Falle eine störungsfreie Verbrennung gewährleistet wurde. Wir taten dies auf Grund folgender Überlegung: Man mußte das gesteckte Ziel der schnellen rußlosen, explosions- und rückschlagsicheren quantitativen Verbrennung in der Verbrennungszone mit einem Überschuß von Sauerstoff erreichen, wenn man nicht mit einem, sondern mit zwei getrennten Gasströmen arbeitete. Zunächst mit einem ganz schwachen, langsamen Gasstrom, dem nur die Aufgabe zufällt, die aus der im Schiffchen befindlichen Analysesubstanz sich entwickelnden Substanzdämpfe am Zurückdiffundieren zur Reinigungsanlage zu verhindern und ihren Transport bis zur ersten Quarzfilterplatte, an der dann erst sekundär der zweite Gasstrom, das Verbrennungsgas Zutritt, zu übernehmen. Wir nennen dieses Gas deswegen Transportgas. Es kann je nach der zu verbrennenden Substanz Luft, Kohlensäure, Stickstoff usw. oder auch ein zu untersuchendes Gas selbst sein und kann ebenso wie die im Schiffchen befindliche Substanz bei gewöhnlicher Temperatur

gehalten, erwärmt oder gekühlt werden. Die Einleitung dieses Transportgases nehmen wir am Ende des Verbrennungsraumes vor, dort wo Grote und Krekeler ihr Gesamtgas, also Transport- und Verbrennungsgas einleiten. Als Verbrennungsgas benutzen wir ausschließlich reinen Sauerstoff (prinzipiell könnte es auch Luft sein) und führen es dicht vor der ersten Quarzfilterplatte seitlich durch ein Quarzrohr ein, das sich am Ende trichterförmig erweitert. Dadurch erreichen wir, daß die geringen, jeweils vom Transportgas gebrachten (bei Verwendung von inerten Transportgasen sogar noch verdünnten) und durch die durchlochte Klarquarzplatte, deren Lochdurchmesser wir auf 2 mm verkleinert haben, gut mit ihm gemischten Mengen Substanzdampf erst unmittelbar vor und hinter der ersten Quarzfilterplatte (Beginn der Verbrennungszone) mit einem großen

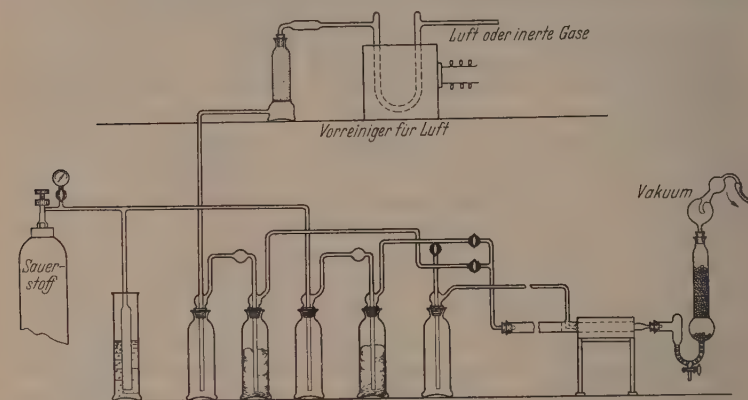


Abb. 41.

Überschuß von Sauerstoff zusammentreffen können und dadurch völlig gefahrlos verbrennen müssen. Zugleich läßt sich durch diese Anordnung (Abb. 41), die inzwischen auch Patentschutz¹⁾ erhalten hat, der ganze Verbrennungsvorgang außerordentlich fein regulieren und viel schneller durchführen als es ohne diese Anordnung möglich wäre. Durch eine durch Hähne regulierbare Querverbindung zwischen Transportgas- und Verbrennungsgasleitung kann am Ende der Verbrennung über das Schiffchen auch reiner Sauerstoff geleitet werden, um etwa gebildete Kohlerückstände restlos nachzuverbrennen. Die nachfolgende schematische Zeichnung soll die von uns benutzte Anordnung erklären (Abb. 42, S. 333).

Reinigung von Transport- und Verbrennungsgas.

Da wir aus unserer langen Erfahrung wissen, daß der in Stahlflaschen gelieferte Sauerstoff frei ist von organischen Chlor- und Schwefel-

¹⁾ DRP. Nr. 642166 vom 1. 12. 1934 der I. G. Farbenindustrie.

verbindungen, genügt für ihn eine Reinigung mit Kalilauge. In der Laboratoriumsluft bzw. der Luft in chemischen Betrieben mußte dagegen mit der Anwesenheit solcher Verbindungen, die durch Kalilauge nicht restlos entfernt werden, gerechnet werden. Wir reinigen deshalb die Luft vor dem Durchgang durch Kalilauge erst noch durch Überleiten über einen Kontakt, wie wir ihn bereits auf Seite 327 für Wasserstoff beschrieben haben.

Wir haben in den letzten Jahren mit dieser abgeänderten Apparatur Tausende von Spurenbestimmungen und Elementaranalysen von Schwefel und Halogenen ausgeführt und gefunden, daß das Erlernen der Bedienung dieser Apparatur verhältnismäßig sehr rasch geht und auch bei Hilfskräften keine besonderen Schwierigkeiten macht.

Sofern bei Elementaranalysen von schwefelhaltigen Substanzen mit hohem Schwefelgehalt die Bestimmung des Schwefels maßanalytisch (acidimetrisch) erfolgen soll, ergeben sich sowohl in der normalen als auch in der nach DRP. 642166 abgeänderten Apparatur Schwierigkeiten, auf die später noch zurückgekommen wird.

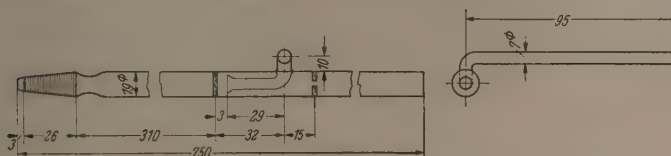


Abb. 42.

Selbstverständlich kann man in organischen Substanzen, die Halogene und Schwefel enthalten, diese mit einer einzigen Verbrennung nebeneinander bestimmen, indem man die Verbrennungsgase mit Alkali-Perhydrol absorbiert, zu einem bestimmten Volumen auffüllt und in aliquoten Teilen Schwefel und Halogene (letztere gegebenenfalls getrennt) bestimmt.

Besonders erwähnt werden soll noch, daß auch die Jodbestimmung in organischen Substanzen einwandfreie Werte liefert und daß die Methode insbesondere vorzüglich geeignet ist zur Bestimmung von Spuren Jod in Organen und Körperflüssigkeiten, wie Blut, Harn, Haut usw. Nötigenfalls verwendet man dabei ein Verbrennungsrohr mit größeren Abmessungen, aber der gleichen Absorptionsvorlage. Die Bestimmung des in die alkalische Vorlagenflüssigkeit übergegangenen Jods erfolgt, gegebenenfalls nach Eingung der Lösung, in bekannter Weise durch Oxydation des Jods mit Brom zu Jodat und anschließende Titration des dadurch potenzierten Jods mittels Jodkaliums in saurer Lösung. Enthalten die zu analysierenden Stoffe anorganische Basen, die Jod als Jodid festhalten können, so muß der Verbrennungsrückstand aus dem Schiffchen mit Wasser ausgezogen und das Filtrat mit der Absorptionsflüssigkeit vereinigt werden.

Auch zur Kohlenstoffbestimmung in organischen Substanzen eignet sich, wie wir gefunden haben, die Apparatur nach DRP. 642166 ausgezeichnet, wobei auf die Bestimmung des Wasserstoffs verzichtet wird. Die so erhaltenen Werte stimmen nicht nur mit den durch die sogenannte nasse Verbrennung mittels Kaliumpersulfats nach A. Franz und H. Lutze¹⁾, bei der ebenfalls der Wasserstoff nicht mitbestimmt wird, sondern auch mit den durch die Mikrobestimmung nach Pregl erhaltenen Werten ausgezeichnet überein. Wir betrachten es als einen Vorteil, die Möglichkeit zu haben, in der ohnehin vorhandenen Apparatur gelegentlich ohne viel Vorbereitung auch eine Kohlenstoffbestimmung ausführen zu können. Besonders wichtig erscheint dies für Laboratorien, die für die Kohlenstoffbestimmung nach Pregl, Liebig oder Dennstedt nicht eingerichtet sind. Zur Durchführung der Analyse sind wir wie folgt vorgegangen:

Ungefähr 0,3 g Substanz werden in ein ausgeglühtes Porzellanschiffchen eingewogen. Während dieser Zeit saugt man einen kohlenstofffreien²⁾ Luftstrom durch die Apparatur³⁾, wobei die Vorlage noch nicht gefüllt, aber die Verbrennungszone bereits zur Rotglut (elektrisch) erhitzt ist.

Dann gibt man schnell 50 *ccm* carbonatfreie 0,1 n-Natronlauge in die Vorlage, verteilt sie ungefähr je zur Hälfte in den oberen und den unteren Absorptionsraum und bringt die Substanz in das Verbrennungsrohr. Nach Regulierung der Luft- oder Stickstoffzufuhr und der Sauerstoffzufuhr kann mit der Vergasung der Substanz begonnen werden, die in ungefähr 20–30 Min. beendet ist; sollte sich dann im Schiffchen noch Kohlenstoff befinden, wird unter Sauerstoffeinleiten nochmals verbrannt.

Um die Kohlensäure aus dem Rohr quantitativ in die Vorlage zu treiben, leitet man noch 5 Min. lang Luft oder Sauerstoff durch die Apparatur.

Den Inhalt der Vorlage spült man mit kohlenstofffreiem Wasser in einen Erlenmeyerkolben über und titriert mit den dazu nötigen Vorichtsmaßnahmen nach Cl. Winkler unter Zusatz von Bariumchloridlösung zuerst die überschüssige Natronlauge und dann das dem Kohlenstoff äquivalente Bariumcarbonat. Blindversuche, die genau so ausgeführt wurden wie die Kohlenstoffbestimmung, zeigten einen Verbrauch von 0,26 *ccm* 0,1 n-Salzsäure, was bei der Berechnung der nachfolgenden Analyseergebnisse berücksichtigt wurde.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **57**, 768 (1924); vgl. diese Ztschrft. **76**, 295 (1929). — ²⁾ Die Luft und der Sauerstoff werden durch Waschflaschen mit Kalilauge und 45 *cm* hohe Natronkalktürme gereinigt. Die hohen Natronkalktürme sind deshalb erforderlich, damit bei der während der Analyse nötigen hohen Strömungsgeschwindigkeit alle Kohlensäure aus Luft und Sauerstoff entfernt wird. ³⁾ Im Verbrennungsrohr ist dabei der Abstand der beiden Quarzfilterplatten von etwa 30 *mm* auf 90 *mm* und dementsprechend die erhitzte Zone vergrößert worden.

Substanz Nr.	Gefunden % C	
	nach DRP. 642 166	nach Pregl
74	69,3	69,5
36	73,9	73,6
37	75,2	75,5
54	31,5	31,7
151	58,0	57,8
193	85,7	85,7
125	76,9	77,0
195	65,4	65,3
222	50,2	50,4
240	64,6	64,5

Die hier angeführten Substanzen waren alkalifrei; es bestehen jedoch keine Bedenken, die aus alkalihaltigen Substanzen entstandene Soda aus dem Schiffchen zu spülen und mitzutitrieren. Ein etwaiger Gehalt der Substanzen an Halogen oder Stickstoff ist auf das Analysenergebnis ohne Einfluß. Bei Gegenwart von Schwefel muß der vorgelegten Natronlauge zur Oxydation etwa noch nicht zu Schwefeltrioxyd oxydierter schwefliger Säure etwas Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt werden.

Weiter erschien uns die Apparatur sehr geeignet zur Bestimmung des abröstbaren Schwefels im Schwefelkies und im Kiesabbrand. Dieser Gedanke lag um so näher, als einmal schon früher Schnellmethoden zur Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen durch Abrösten im Luft- oder Sauerstoffstrom veröffentlicht worden waren¹⁾, die aber infolge der ihnen noch anhaftenden Mängel sowohl in der Verbrennungs- als auch der Absorptionstechnik keine allgemeine Verbreitung fanden, obwohl wir mit H. und W. Biltz darin einig gehen, daß dieses Verfahren grundsätzlich sowohl technisch als auch analytisch das bei weitem beste sei; technisch deshalb, weil es der Nutzbarmachung des sulfidischen Schwefels im großen nachgebildet sei, analytisch, weil die Schwefelsäure in einer von Fremdstoffen freien Lösung zur Bestimmung gelange. Hingegen benötigen die bisher, zum größten Teil als Konventionsmethoden praktisch benutzten Methoden des nassen Aufschlusses mit Säuren und anschließender Sulfatfällung mit Bariumchlorid zu ihrer Ausführung sehr lange Zeit, sehr viel Handarbeit und großen Reagenzienverbrauch und sind zudem, genau betrachtet, Kompensationsmethoden, bei denen man erwartet, daß sich verschieden gerichtete Fehlermöglichkeiten zu einem richtigen Resultat ausgleichen werden.

¹⁾ Vgl. H. Biltz u. W. Biltz, Ausführung quantitativer Analysen, S. 291 (1930) und Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, Teil 1, S. 477 (1932).

Da H. und W. Biltz betonen, daß nur durch elektrische Heizung die für die quantitative Oxydation des sulfidischen Schwefels nötige gleichmäßig hohe Temperatur erreicht werden kann, haben wir für dieses Verfahren sowohl die Verbrennungszone als auch das Substanzschiffchen durch die oben bereits beschriebenen, selbstgewickelten verschiebbaren elektrischen Röhrenöfchen geheizt.

Einige Versuche haben uns gezeigt, daß der Schwefelkies sofort in reinem Sauerstoff verbrannt werden kann; wir haben deshalb für diese Versuche der Einfachheit halber die nicht abgeänderte Grote-Röhrenform benutzt.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob bei elektrischer Heizung (starker Rotglut) der gesamte Schwefel flüchtig geht; zu diesem Zweck wurden mehrmals etwa 1,2 g Schwefelkies bzw. 5 g Abbrand in ein Schiffchen eingewogen, in das Verbrennungsrohr gebracht und durch langsames Darüberschieben der elektrischen Heizung im Sauerstoffstrom verbrannt; nach dem Abkühlen wurde im Rückstand eine Schwefelbestimmung ausgeführt. Ihr Ergebnis zeigt nachfolgende Tabelle:

Schwefelkies	% S im Rückstand:
Tharsis Fein	unter 0,1
Rio Tinto	„ 0,1
Rio Tinto	„ 0,1
Rio Tinto Abbrand Nr. 4002	„ 0,1
Rio Tinto Abbrand Nr. 4086	„ 0,1.

Nachdem so erwiesen war, daß der gesamte Schwefel sowohl im Schwefelkies als auch im Abbrand in der Groteschen Apparatur mit elektrischer Heizung abgeröstet wird und flüchtig geht, wurden die verschiedensten Kiesproben analysiert. Da es uns auf eine besonders schnelle Ausführung der Analysen ankam, wurde eine Titrationsmethode der gravimetrischen Bestimmung des Schwefels vorgezogen.

Als solche kam zunächst die acidimetrische Titration der am Ende der Verbrennung einer schwefelhaltigen Substanz in der Absorptionsvorlage erhaltenen schwefelsauren Lösung mit Lauge oder Sodalösung bekannten Gehalts in Frage, wie sie bereits Grote und Krekeler¹⁾ vorgeschlagen haben.

Wir haben allerdings den Eindruck, daß die beiden Autoren auf diese Weise nur kleine Schwefelverunreinigungen in an sich schwefelfrei sein sollenden Substanzen bestimmt haben. Denn bei den von ihnen angeführten Beleganalysen von Substanzen mit konstitutionell gebundenem Schwefel bemerken sie ausdrücklich, daß die Schwefelsäurebestimmung gravimetrisch über Bariumsulfat erfolgte.

¹⁾ a. a. O.

Weiter prüften wir auch noch die maßanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in der Absorptionslösung mittels Benzidins nach F. Raschig, die wir schon früher beim Aufschluß von Schwefelkies mittels Alkaliperoxyds bei Serienbestimmungen mit Erfolg benutzt hatten.

Als Absorptionsmittel wurden 50 *ccm* 0,1 n-Natronlauge und 10 *ccm* 20%ige, gegen Methylorange neutralisierte Wasserstoffsuperoxyd-Lösung in die Absorptionsvorlage gebracht. Der Überschuß der nicht verbrauchten Natronlauge wurde dann mit 0,1 n-Salzsäure zurücktitriert. Bei einigen Versuchen wurden nur Wasserstoffsuperoxyd und Wasser vorgelegt; anschließend wurde mit Natronlauge titriert. Obwohl wir hierbei dieselben Ergebnisse erhielten wie mit vorgelegter Natronlauge, glaubten wir aus verschiedenen Gründen nicht von der alkalischen Absorption abgehen zu sollen.

Nachstehend folgt eine kleine Zusammenstellung der auf diese Weise durchgeführten Analysen, die bei Schwefelkies mit Einwagen von 1,2 bis 1,5 g durchgeführt worden sind, während wir bei Abbränden bis zu 5 g anwenden:

Schwefel- kies Nr.	Schwefel gefunden in Mittelwerten mehrerer Versuche nach:		
	1.	2.	3.
	Konventionsmethode naß, gravimetrisch %	Grote-Krekeler acidimetrisch %	wie 2., aber in der acidimetrisch aus- titrierten Lösung gravimetrisch %
301133	48,78	48,02	48,69
5458	47,63	47,14	47,76
2909	47,26	46,49	47,10
1691	47,66	46,49	—

Aus diesen Versuchen, deren Gesamtzahl noch bedeutend größer war, ergab sich für uns zunächst folgende Tatsache: Die in der Absorptionsvorlage acidimetrisch ermittelten Schwefelwerte lagen sämtlich niedriger (0,49—1,17%) als die nach der Konventionsmethode bestimmten Werte, die sich im Austausch mit den Werten unserer Kieslieferanten als richtig erwiesen hatten. Die Ursache für diese Erscheinung konnte nur in folgenden Umständen gesucht werden:

1. Die Abröstung war nicht quantitativ erfolgt. Das erschien nach den oben mitgeteilten Vorversuchen unwahrscheinlich. Andererseits haben A. Schöberl und H. Senf¹⁾ mitgeteilt, daß bei Gegenwart von Gips dessen Schwefelgehalt nicht erfaßt würde, so daß sich dadurch bei gips-haltigen Schwefelkiesen Unterschiede zwischen den auf nassem Wege und den durch Verbrennung ermittelten Schwefelwerten ergeben müßten.

¹⁾ Diese Ztschrft. 112, 173 (1938); vgl. auch diese Ztschrft. 114, 218 (1938).

Wie wir aber bereits weiter oben erwähnt haben, erhitzen wir den Verbrennungsraum, in den das Schiffchen mit dem Schwefelkies eingesetzt wird, mittels eines elektrischen Öfchens. Wir erreichen dabei Temperaturen von etwa $1100\text{--}1250^{\circ}\text{C}$. Bei diesen Temperaturen spaltet Calciumsulfat, wie wir uns überzeugt haben, im Gemisch mit dem beim Abrösten von Schwefelkies entstehenden Oxydgemisch sein Schwefeltrioxyd praktisch quantitativ ab. Wir schreiben es mit diesem Umstand zu, daß unsere Werte in Tausenden von Versuchen bisher immer sehr gut mit den nach Lunge ermittelten Schwefelwerten übereinstimmen.

2. Die Absorption war nicht quantitativ erfolgt. Auch dies schien nach unseren früheren Erfahrungen unwahrscheinlich.

Da aber der Rückstand schwefelfrei, also aller Schwefel abgeröstet und in die Absorptionsvorlage getrieben war, konnten die fehlenden Anteile nur entweder durch die Absorptionsvorlage durchgegangen sein, oder aber sie mußten sich in der Absorptionsvorlage befinden und nur durch die acidimetrische Titration nicht erfaßt worden sein. Die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten war einfach. Wir hatten die Absorptionsvorlage mit völlig sulfatfreier Natronlauge aus metallischem Natrium pro analysi beschickt. Die zum Zurücktitrieren der überschüssigen Lauge verwendete Salzsäure war natürlich ebenfalls sulfatfrei. Wir fällten also die acidimetrisch austitrierte Lösung in üblicher Weise mit Bariumchlorid oder bestimmten ihren SO_4 -Gehalt maßanalytisch über die Benzidinfällung und fanden dabei die erwarteten richtigen, mit der Konventionsmethode übereinstimmenden Schwefelwerte. Damit aber war nachgewiesen, daß die zu niedrigen Werte der acidimetrischen Titration nicht auf unvollständige Verbrennung oder unvollständige Absorption in der Vorlage zurückzuführen waren, sondern daß mit einer unerwünschten zusätzlichen Neutralisation der übergegangenen Schwefelsäure in der Vorlage gerechnet werden mußte.

Es zeigte sich dann auch bald, daß die Vorlage (aus Duranglas) und die Glasperlen starke Verätzungen aufwiesen, was bei Duranglas, das nur mechanisch, aber nicht chemisch besonders widerstandsfähig ist, nicht verwunderlich erscheint. Daß es sich dabei tatsächlich um einen chemischen Angriff des Duranglases handelt, der sowohl bei alkalischer als auch bei wäßriger Beschickung der Vorlage auftritt — im unteren Teil der Vorlage dürfte überdies in beiden Fällen saure Reaktion herrschen — geht besonders deutlich daraus hervor, daß bei Verwendung einer neuen Duranglasvorlage und neuer Glasperlen zunächst die Abweichungen zwischen maßanalytisch und gravimetrisch gefundenem Schwefel geringer waren und sich erst bei mehrmaliger Benutzung der Vorlage steigerten¹⁾.

¹⁾ Bei Halogenbestimmungen genügt natürlich die Duranglasvorlage in jeder Beziehung.

Aus diesem Grund ließen wir uns von der Firma Schott und Gen. bereits ab Januar 1934 Absorptionsvorlagen aus Quarz und Quarzglasperlen anfertigen.

Da sich die Quarzperlen wegen ihrer schwierigen Herstellung verhältnismäßig teuer stellten, haben wir später an ihrer Stelle kurze Quarzstab-Abschnitte von etwa 7—8 mm Länge und 6—7 mm Durchmesser verwendet.

Die damit erhaltenen Ergebnisse sind ausgezeichnet. Es gelang jetzt eine vollständige Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen oder Abbränden titrimetrisch in insgesamt höchstens 1 Stde. auszuführen, wobei auf die eigentliche Abröstung nur 20 Min. entfallen. Selbstverständlich bleibt dann immer noch die Möglichkeit offen, bei Schiedsanalysen die aus-titrierte Lösung gravimetrisch zu kontrollieren.

Schwefelkies Nr.	1.	2.
	Gravimetrisch nach der Konventionsmethode %	Titrimetrisch nach Grote-Krekeler %
B. 588	47,72	47,80
B. 581	47,55	47,58
5476	48,80	48,84
27	25,30	24,91
71	47,34	47,16
1909	47,26	47,15
3904	48,78	48,72
5458	47,63	47,85
Abbrand Nr. 5583	3,78	3,66
„	3,60	3,84
„	3,57	3,95
„	3,24	3,16

Nachstehend sei die Ausführung der Analyse, wie wir sie jetzt schon über 4 Jahre in weitestem Umfang durchführen, mitgeteilt:

Etwa 1,2—1,5 g wie üblich feinst gepulverten Schwefelkieses (für Abbrand bis zu etwa 5 g) werden in ein Porzellanschiffchen eingewogen und in das Verbrennungsrohr (ohne seitliche Sauerstoffzuführung) gebracht.

In die Quarzvorlage gibt man 50 ccm 0,1 n-Natronlauge und 10 ccm 20%ige, gegen Methylorange neutralisierte Wasserstoffsuperoxydlösung und verteilt die Mischung ungefähr je zur Hälfte auf den oberen und den unteren Teil der Vorlage.

Sobald die Apparatur zusammengesetzt ist, erhitzt man unter langsamem Sauerstoffdurchleiten zuerst die Verbrennungszone und dann die

Substanz, indem man ein vorher schon zur Rotglut erhitztes zweites elektrisches Röhrenöfchen im Laufe von etwa 20 Min. über das Substanzschiffchen schiebt.

Zum Schluß vertreibt man die noch in der Apparatur zwischen der Klarquarzplatte und der ersten Frittenplatte und vor allem zwischen den beiden Frittenplatten und dem Schliff an der Quarzoberfläche befindliche Schwefelsäurehaut durch kräftiges Fächeln mit einem Brenner oder durch Darüberschieben des Röhrenofens, was bei dem nur mit Wasser gedichteten Quarzschliff gefahrlos geschehen kann.

Die Rücktitration der vorgelegten 0,1 n-Natronlauge erfolgt mit 0,1 n-Salzsäure gegen Methylorange.

Da wir bei stark arsenhaltigen Schwefelkiesen unter Umständen mit dem Übergehen von Arsentrioxyd in die Absorptionsvorlage rechnen mußten, wodurch dann die maßanalytische acidimetrische Bestimmung der Schwefelsäure zu hohe Werte ergeben würde, haben wir die Absorptionsflüssigkeiten verschiedentlich auf Arsen geprüft. Soweit Arsen nachweisbar war, handelte es sich stets nur um Spuren, die nur mittels der Marshschen Prüfung festgestellt werden konnten. Sollte bei ganz speziellen Kiesen einmal der Fall eintreten, daß größere Mengen arsenige Säure mit übergehen, müßte man eben die Schwefelsäure nach der Benzidinmethode oder gravimetrisch oder das übergegangene Arsen jodometrisch bestimmen und letzteres rechnerisch berücksichtigen.

Zur Vermeidung der auf Seite 331 bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der Verbrennung von organischen Substanzen zum Zweck der Bestimmung von konstitutionell gebundenem Schwefel ist aus denselben oben angeführten Gründen eine Vorlage aus Quarz zu verwenden, wenn der Schwefel acidimetrisch bestimmt werden soll. Naturgemäß ist die Differenz zwischen dem wirklich vorhandenen und dem bei Verwendung einer Duranglasvorlage acidimetrisch ermittelten Schwefelwert umso kleiner, je niedriger der Schwefelgehalt der Substanz ist, so daß man sich bei niedrigen Schwefelgehalten unter Umständen mit der Verwendung einer Vorlage aus Duranglas begnügen kann. Da hierbei als Verbrennungsröhr natürlich ein solches mit seitlicher Sauerstoffzuführung nach DRP. 642166 verwendet werden soll, ist die Verwendung von Normalschliffen an Verbrennungsröhren und Vorlagen wegen der dadurch ermöglichten leichten Austauschbarkeit zu empfehlen.

Auf die Notwendigkeit besonderer Maßnahmen bei der acidimetrischen Bestimmung von Schwefel in stickstoffhaltigen Substanzen haben bereits Grote und Krekeler¹⁾ hingewiesen.

Wir freuen uns, daß inzwischen auch schon andere Autoren die vielseitige Anwendbarkeit dieser eleganten Verbrennungsmethode, die

¹⁾ a. a. O.

auch vom Ausschuß 48 des Deutschen Verbands für die Materialprüfungen der Technik (DVM.) empfohlen und bereits in die einschlägige Literatur¹⁾ aufgenommen worden ist, erkannt und beschrieben haben, so z. B. A. Schöberl²⁾, der sie nicht nur für Makro- sondern auch für Halbmikro- und Mikrobestimmungen empfiehlt, und H. Senf und A. Schöberl³⁾, die sie gleich uns mit Erfolg zur Analyse von anorganischen schwefelhaltigen Substanzen, z. B. Pyriten, Kiesen, Sulfaten, Kiesabbränden usw., verwendet und vereinfacht haben.

Darüber hinaus benutzen wir schon seit längerer Zeit diese Methode besonders in ihrer Abänderung nach DRP. 642166 ganz allgemein zur quantitativen Zerstörung organischer Substanzen zur Bestimmung in ihnen enthaltener flüchtiger Elemente, so z. B. außer zur Bestimmung von Schwefel und Halogen noch zur Bestimmung von Quecksilber und Selen, sei es zur Bestimmung konstitutionellen oder nur spurenweise vorhandenen Gehalts.

Bei der von A. Stock⁴⁾ zur Quecksilberbestimmung bevorzugten Zerstörungsart für Organteile usw. bleibt die Fettsubstanz unaufgeschlossen und muß deshalb noch gesondert in einem der Schimmelschen Lampe nachgebildeten Lämpchen verbrannt werden.

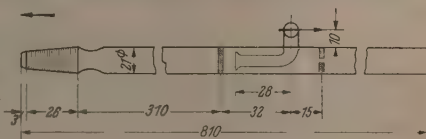


Abb. 43.

Wir haben aber gefunden, daß auch sehr große Mengen Substanz bei entsprechender Vergrößerung der Verbrennungsapparatur anstandslos verbrannt werden können, so daß wir dazu übergehen konnten, für die Quecksilberbestimmung die Zerstörung der gesamten Substanz auf diese Weise vorzunehmen.

Das vergrößerte und abgeänderte Verbrennungsrohr hat dabei die in Abb. 43 angegebenen Ausmaße.

Die Absorption der Quecksilberdämpfe kann entweder nach Stock durch Ausfrieren in flüssiger Luft oder aber, in diesem Falle besser, durch Absorption in zwei mit dem Verbrennungsrohr durch Schiffe verbundenen Erlenmeyerkölbchen mit Salpetersäurefüllung (Salpetersäure D 1,4) erfolgen. Die Erlenmeyerkölbchen stehen in Eiswasser, da die verhältnismäßig heißen Verbrennungsgase eine unzulässige Erwärmung der Salpetersäure hervorrufen würden.

Es empfiehlt sich, das Verbindungsstück zwischen dem Verbrennungsrohr und dem ersten Erlenmeyerkölbchen aus Quarz herzustellen, um

¹⁾ D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl., S. 102 (1933). — ²⁾ Angew. Chem. 50, 334 (1937). — ³⁾ Angew. Chem. 50, 338 (1937); A. Schöberl und H. Senf, diese Ztschrft. 112, 171 (1938). — ⁴⁾ A. Stock, F. Cucuel und H. Köhle, Angew. Chem. 46, 187, 190 (1933); vgl. diese Ztschrft. 95, 379 (1933).

durch langsames Vorschieben des elektrischen Öfchens bis über die Schliffverbindung (Pfeil $\rightarrow$) im Verbrennungsrohr niedergeschlagene Quecksilberspuren dadurch in die Erlenmeyer Vorlage treiben zu können.

Wir haben damit z. B. bis zu 150 g Blut anstandslos verbrannt. Das in der Salpetersäure aufgefangene Quecksilber wird anschließend nach bekannten Methoden bestimmt.

Die bei Selen anzuwendende Verbrennungsmethodik gleicht vollkommen der der Schwefelbestimmung, gleichgültig ob es sich um die Bestimmung konstitutionell gebundenen Selens oder um Spurensuche handelt.

Die Absorptionsvorlage enthält in diesem Falle aber konz. Salpetersäure, in dem unteren und oberen Raum der Vorlage gleichmäßig verteilt.

Die quantitative Bestimmung des in der Salpetersäure als Selensäure vorliegenden Selens erfolgt dann nach bekannten Methoden.

Zusammenfassung.

1. Nach einem Überblick über die zur Halogen- und Schwefelbestimmung in organischen Substanzen zur Verfügung stehenden Methoden werden die beim Arbeiten mit der von Grote und Krekeler angegebenen Zerstörungs- und Absorptionsapparatur gemachten Erfahrungen, die getroffenen Abänderungen und die neu gefundenen Verwendungszwecke beschrieben.

2. Das Verbrennungsrohr wird nach DRP. 642166 durch die Anordnung einer besonderen seitlichen Sauerstoffzuführung so abgeändert, daß die Zuführung der zu verbrennenden Substanzdämpfe zur Verbrennungszone mittels eines manchmal zweckmäßigerweise inerten Transportgases erfolgt und das Verbrennungsgas, meist Sauerstoff, erst an der Verbrennungszone Zutritt. Dadurch wird eine rasche rußfreie und explosionssichere Verbrennung kleiner und großer Einwagen auch von leicht flüchtigen organischen Substanzen ermöglicht.

3. Die Heizung der Verbrennungszone wird von der Gasflammenheizung auf elektrische Heizung mittels eines kleinen billigen Blocköfchens umgestellt, wodurch eine ganz gleichmäßige Verbrennung erzielt wird.

4. Zur Reinigung der als Transport- oder auch als Verbrennungsgas benutzten Luft wird zur Zerstörung etwa in ihr enthaltener halogen- oder schwefelhaltiger organischer Bestandteile vor die Natronlaugereinigung ein elektrisch geheiztes Kontaktöfchen vorgeschaltet.

5. Für die maßanalytische (acidimetrische) Schwefelbestimmung muß bei höheren Schwefelgehalten eine Absorptionsvorlage aus Quarz mit Quarzkugeln oder Quarzstababschnitten benutzt werden, da sonst die Werte infolge Alkaliabgabe aus dem Duranglas zu niedrig ausfallen.

6. Bei der Bestimmung von Schwefel in Schwefelkies und Kiesabbränden wird zweckmäßig auch die Substanz mittels eines elektrischen Öfchens erhitzt.

7. Unter Berücksichtigung der unter 2—6 genannten Bedingungen bzw. Abänderungen läßt sich die Methode nicht nur zur Halogen- und Schwefelbestimmung, sondern auch zur Bestimmung von Kohlenstoff, Selen und Quecksilber benutzen.

Über die bromatometrische Bestimmung der Rhodanide.

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

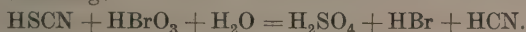
Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.

(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 27. Juli 1938.]

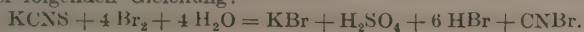
Die Rhodanbestimmung auf bromatometrischem Wege geschieht nach F. P. Treadwell und C. Mayr¹⁾ in folgender Weise: Zu der salzsäuren Untersuchungslösung wird im Überschuß Bromat-Bromidlösung zugesetzt; nach vollzogener Reaktion wird der Bromüberschuß jodometrisch zurücktitriert. Der Schwefelgehalt des Rhodans wird zu Sulfat oxydiert, die Cyangruppe wird in Cyanwasserstoff übergeführt²⁾. Die zur Oxydation nötige Brommenge wird vom Bromat-Bromid geliefert.

Durch eine entsprechende Abänderung der Versuchsbedingungen gelang es, den Verlauf der Reaktion so zu gestalten, daß sie zur Grundlage der direkten bromatometrischen Rhodanbestimmung wurde im Sinne der folgenden Gleichung:

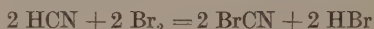


Die Versuche zeigten ferner, daß — wenn man zu 20 ccm einer ungefähr 0,1 n-Ammoniumrhodanid-Lösung 15 ccm 2 n-Salzsäure, 3 g Natriumbromid und 1 ccm einer 0,1%igen Goldtrichlorid-Lösung zufügt — die Lösung vom entstandenen Natriumtetrabromoaurat lebhaft gelb gefärbt wird. Die auf 50—60° C erwärmte Lösung entfärbt sich. Wird jetzt 0,1 n-Kaliumbromat-Lösung zugesetzt, so tritt etwa 0,05—0,20 ccm vor dem Erreichen des Äquivalentpunktes eine Gelbfärbung auf. Wird eine Vergleichslösung angewendet, so zeigt sich, daß der Farbton der Lösung in der Nähe des Äquivalentpunktes nicht dem Farbton der Vergleichslösung

¹⁾ F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 10. Aufl., II, S. 600 (1922). — ²⁾ Nach E. Schulek [Gyógyszerének Lapja (Ung.) 17, Heft 3 (1922)] verläuft die Reaktion in neutralem Medium im Sinne der folgenden Gleichung:



entspricht und erst nach weiterer Zugabe von Maßlösung, und zwar nachdem insgesamt 25 *ccm* Maßlösung hinzugefügt worden sind, der Farbton der Vergleichslösung erreicht wird. Demgemäß ist ein Mehrverbrauch zu verzeichnen. Dieser Mehrverbrauch hat seinen Grund in dem Umstand, daß das während der Bestimmung entstehende Komplexsalz des Cyanwasserstoffs mit dem Goldtrichlorid in der angewärmten Lösung sich wieder zersetzt und der freiwerdende Cyanwasserstoff mit dem im Überschuß vorhandenen Brom sich zu Bromcyanid verbindet. Könnten wir den Endpunkt beider Vorgänge entsprechend indizieren, so hätten wir die Möglichkeit, im Rahmen eines Versuches die Untersuchungslösung zweimal zu bestimmen auf Grund der zwei nacheinander verlaufenden Reaktionen. Die zweite Phase der Reaktion



verläuft zwar quantitativ, kann aber doch unter den oben angeführten Versuchsbedingungen nicht als Basis der Bestimmung dienen, da der Verlauf der Reaktion verhältnismäßig langsam ist, wodurch die Bestimmung langwierig werden würde. Zweckentsprechender schien es, eine Lösung zu suchen, mit deren Hilfe der während der Titration entstehende Cyanwasserstoff gebunden werden könnte, d. h., daß die zweite Phase der Reaktion wegfällt und auf diese Art der rasche Verlauf der Reaktion nicht gestört wird. Zweckmäßig erschien es, Versuche mit Metallen anzustellen, die Komplexsalze bilden. Es wurde zu diesem Zweck das Ferrieisen gewählt, und zwar in der Form des Ferriammoniumsulfats, das auch als „Vorindikator“ vorzügliche Dienste leistet. Die Farbe einer kleinen Menge Ferrieisen ist kaum bemerkbar und wirkt dadurch nicht störend bei der Beobachtung des Endpunktes.

Nach diesen Versuchen mußte bei der Bestimmung des Ammoniumrhodanids mit Kaliumbromat ermittelt werden, wieviel Natriumbromid, wieviel Goldtrichlorid als Indikator, weiter, welche Säure und wieviel von dieser Säure angewendet werden muß, ferner, bei welcher Temperatur die Titration auszuführen ist, und zuletzt, wie viel Ferrieisen als Komplexbildner und als Vorindikator zweckmäßig angewendet wird.

Die in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche zeigten, daß die Lösung nicht stark angesäuert werden darf. Je stärker sauer die Lösung ist, umso langsamer vollzieht sich in der Nähe des Endpunktes die Reaktion. Demzufolge darf die Untersuchungslösung in bezug auf Salzsäure höchstens normal sein. In schwefelsaurem Medium ist die Reaktion zwischen Rhodan und Brom etwas langsamer als in Gegenwart von Salzsäure. Vom Ferriammoniumsulfat, das als Komplexbildner und Vorindikator angewendet wird, ist zweckmäßig nicht viel anzuwenden, da die gelbe Eigenfarbe bei der Beobachtung des Endpunktes störend wirkt. Ebenso unzweckmäßig ist es, sehr wenig Ferriammoniumsulfat zuzusetzen, da in diesem Fall die rote Farbe der Lösung weit vor dem Äquivalentpunkt verschwindet. Am

zweckmäßigsten ist es, 5 mg Ferriammoniumsulfat in 50 ccm der zu untersuchenden Lösung zu lösen. In diesem Fall entfärbt sich die Lösung 0,20—0,30 ccm vor dem Äquivalentpunkt. Bei der Anwendung von Ferriammoniumsulfat ist das Erwärmen der Lösung während der Bestimmung unnötig. Von der 0,1%igen Goldtrichlorid-Lösung fügt man 1 ccm, vom Natriumbromid 3 g zu der Lösung hinzu, um das Entstehen des Natriumtetrabromaurats zu begünstigen.

In Anbetracht des oben Gesagten wird die oxydimetrische Bestimmung des Ammoniumrhodanids mit 0,1 n-Kaliumbromat und Ferriammoniumsulfat als Vorindikator und Goldtrichlorid als Indikator zweckmäßig folgendermaßen ausgeführt: Die neutrale Lösung des zu bestimmenden Rhodanides wird auf 35 ccm ergänzt, mit 3 g Natriumbromid und 15 ccm 2 n-Salzsäure versetzt. Zu dieser Lösung werden 5 mg Ferriammoniumsulfat zugesetzt, so daß die Lösung sich blutrot färbt. Nun wird die so vorbereitete Lösung mit 0,1 n-KBrO₃-Lösung versetzt, bis die intensiv rote Lösung sich entfärbt. Jetzt wird 1 ccm einer 0,1%igen Goldtrichlorid-Lösung zugefügt, wodurch die Lösung eine hellgelbe Farbe annimmt. Diese Farbe verschwindet innerhalb einer halben Minute. Nun wird die Lösung tropfenweise mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung versetzt, wobei man nach jedem Tropfen einige Sekunden wartet, bis nach Zusatz des letzten Tropfens die Gelbfärbung beständig ist und der Farbe der Vergleichslösung entspricht. Diese wird folgendermaßen dargestellt: In 35 ccm Wasser werden 3 g Natriumbromid und 5 mg Ferriammoniumsulfat gelöst; dann fügt man 15 ccm 2 n-Salzsäure und 3 g Natriumbromid und 1 ccm der 0,1%igen Goldtrichlorid-Lösung als Indikator und zuletzt soviel Wasser hinzu, als der Verbrauch an der Maßlösung ist, um ein annähernd ähnliches Volumen zu erhalten, wie das der titrierten Flüssigkeit. Die Vorschriften müssen möglichst genau eingehalten werden. Eine größere Abweichung von den Vorschriften könnte Störungen verursachen.

In der Tabelle I (S. 346) sind die nach dem oben angeführten Verfahren durchgeführten Versuche zusammengefaßt.

Die geringfügige Abweichung zwischen den einzelnen Parallelversuchen innerhalb einer Versuchsreihe weist darauf hin, daß die Endreaktion scharf beobachtet werden kann. Die geringe Abweichung zwischen der titrimetrisch verbrauchten und der errechneten Anzahl Kubikzentimeter der Kaliumbromatlösung für die verschiedenen Einwägen des Ammoniumrhodanids weist darauf hin, daß zwischen der Menge des eingewogenen Ammoniumrhodanids und der Menge der zur Titration verbrauchten Maßlösung eine strenge Proportionalität besteht.

Zur Kontrolle der bromatometrisch erhaltenen Resultate wurde der Rhodangehalt der Untersuchungslösung auch nach Volhard¹⁾ argento-

¹⁾ I. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, 2. Aufl., II, S. 237 (1931).

metrisch bestimmt. Aus fein pulverisiertem, bei 100° C getrocknetem Silbernitrat wurde eine $\frac{1}{60}$ n-Silbernitratlösung hergestellt, deren Titer genau ermittelt wurde. 20 ccm dieser Silbernitratlösung wurden mit der ungefähr 0,1 n-Ammoniumrhodanidlösung titriert.

Tabelle I.

Eingemessen: ccm etwa 0,1 n-H₄NSCN-Lösung

10,00	20,00	30,00
-------	-------	-------

Berechnet: ccm 0,1 n-Kaliumbromatlösung

9,99	19,98	29,97
------	-------	-------

Verbraucht: ccm 0,1 n-Kaliumbromatlösung

10,01	19,96	29,95
10,02	19,99	29,96
10,00	20,00	29,94
9,99	19,98	29,96
10,01	19,98	29,94
9,99	19,97	29,95
Mittel 10,00	19,98	29,95

Unterschied zwischen der berechneten und der verbrauchten
Kaliumbromatlösung

+ 0,01 ccm	± 0 ccm	— 0,02 ccm
------------	---------	------------

Dieselbe Menge Ammoniumrhodanidlösung, die zur Titration der 20 ccm $\frac{1}{60}$ n-Silbernitratlösung verbraucht worden war, wurde mit einer potentiometrisch gestellten 0,1 n-Kaliumbromatlösung nach oben beschriebenem Verfahren titriert. Die Resultate der beiden Versuchsreihen sind in der Tabelle II zusammengefaßt:

Tabelle II.

Eingemessen: 17,05 ccm Ammoniumrhodanidlösung

Verbraucht: 0,1 n-KBrO ₃ -Lösung ccm	Verbraucht: $\frac{1}{60}$ n-AgNO ₃ -Lösung ccm
20,01	20,00
20,01	20,01
20,00	19,99
20,02	20,00
Mittel 20,01	20,00

Die bromatometrisch und argentometrisch erhaltenen Werte sind identisch, bei der quantitativen Bestimmung der Rhodanide nach unserem Verfahren findet man also richtige Werte.

Über die bromatometrische Bestimmung der Oxalate.

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut
der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 27. Juli 1938.]

Die indirekte bromatometrische Bestimmung der Oxalsäure kann nach W. Feit und K. Kubierschky¹⁾ durchgeführt werden.

Nach der Methode von S. Hirano²⁾ wird die Bestimmung von Manganosalzen in der Art durchgeführt, daß in einer 50% Schwefelsäure und 5% Phosphorsäure enthaltenden Lösung das Mangansalz mit Kaliumbromat zu Manganisalz oxydiert und die Menge des erzeugten Mangansalzes colorimetrisch bestimmt wird.

Die Oxalsäure können wir aber mittels einer Manganolösung quantitativ oxydieren; deshalb schien es zur direkten bromatometrischen Bestimmung der Oxalsäure zweckmäßig, die Anwendbarkeit des Mangans als Katalysator zu untersuchen.

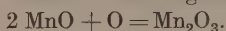
Die Vorversuche lehren, daß der Verlauf der Reaktion im oben erwähnten Sinn glatt und augenblicklich nur dann vor sich geht, wenn durch entsprechend gewählte Versuchsbedingungen die Oxydation des Mangansalzes zu Manganisalz unter Ausschluß des intermediär entstehenden freien Broms mit Hilfe des Sauerstoffs des Kaliumbromats erfolgt. Zu diesem Zweck wird das durch die Reduktion von Bromat entstehende Bromid mit Mercuri-Ion gebunden.

Die angestellten Versuche zeigen folgendes: Wenn wir zu 20 *ccm* einer annähernd 0,1 n-Oxalsäure-Lösung, die auf 30 *ccm* verdünnt worden sind, 0,5 *g* Manganosulfat, 0,5 *g* Mercurioxyd und 20 *ccm* konz. Schwefelsäure hinzufügen und diese Lösung tropfenweise mit Kaliumbromat versetzen, so entsteht ein intensiv violett gefärbtes Oxydationsprodukt (ein Manganisalz), das mit der Oxalsäure augenblicklich in Reaktion tritt und sich wieder entfärbt. Der Äquivalenzpunkt der Reaktion wird von dem vom Kaliumbromat erzeugten, bereits in geringem Überschuß vorhandenen, hellrosa gefärbten Manganisalz angezeigt. Der Farbumschlag ist intensiver und leichter zu beobachten, wenn der Untersuchungslösung Phosphorsäure zugesetzt wird.

Die während der Versuche beobachteten Erscheinungen können in

¹⁾ Chem. Ztg. **15**, 351 (1891). — ²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. Japan **40**, 412 B (1937).

folgender Weise gedeutet werden: In saurem Medium ist die Oxydationsgleichung des Kaliumbromats und des Manganosalzes die folgende:



Das erzeugte Mangansalz reagiert mit der Oxalsäure wie folgt:



Danach war es notwendig zu ermitteln, welche Menge an Mangano- und Mercurisalz als Katalysator bzw. als Komplexbildner anzuwenden ist; weiterhin war der Grad der Ansäuerung zu bestimmen und ferner die Menge an Phosphorsäure zu ermitteln, die der Lösung zugefügt werden soll.

Die Versuche zeigen, daß sowohl vom Manganosalz als auch vom Mercurioxyd zweckmäßig 0,5 g zur Anwendung gebracht werden, da einerseits mehr Mangan die Geschwindigkeit der Reaktion nicht erhöht, andererseits bei der für den Verlauf der Grundreaktion günstigen Temperatur mehr Mercurioxyd nicht löslich ist. Von der 89%igen Phosphorsäure werden zweckmäßig 5 ccm angewendet. In Gegenwart von mehr Phosphorsäure ist der Farbumschlag zwar intensiver sichtbar, die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt jedoch in hohem Maße.

Zur Ansäuerung der Lösung sind zweckmäßig 15–25 ccm konz. Schwefelsäure anzuwenden. Wird weniger angewendet, so sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit; mehr Schwefelsäure zuzusetzen ist jedoch überflüssig, da die Reaktion bei dieser Säurekonzentration sehr glatt verläuft.

In Anbetracht dieser Versuche wird die oxydimetrische Bestimmung der Oxalsäure mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung unter Anwendung eines Manganosalzes als Katalysator zweckmäßig in folgender Weise ausgeführt: Das Volumen der zu bestimmenden Oxalsäurelösung wird auf 30 ccm ergänzt. Dann werden 0,5 g Mangansulfat und 0,5 g Mercurioxyd zugesetzt und allmählich 20 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm konz. Phosphorsäure hinzugefügt. Die so vorbereitete Lösung wird mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung so lange versetzt, bis die Lösung durch den letzten Tropfen eine beständige hellrosa Farbe annimmt. Bei der Bestimmung muß darauf geachtet werden, daß der Kolben, in dem die Bestimmung vorgenommen wird, farblos ist. Zweckmäßig ist bei der Bestimmung eine Vergleichslösung zu gebrauchen, die auf folgende Weise hergestellt wird: Man löst in 30 ccm Wasser 0,5 g Mangansulfat und 0,5 g Mercurioxyd und fügt langsam 20 ccm konz. Schwefelsäure und 5 ccm Phosphorsäure hinzu. Zu dieser Lösung setzt man nun genau 0,10 ccm 0,1 n-Kaliumbromatlösung zu. Die Untersuchungslösung wird auf den Farbton dieser Lösung titriert; von der zur Titration verbrauchten Menge an 0,1 n-Kaliumbromatlösung bringt man die 0,1 ccm Kaliumbromatlösung, die man der Vergleichslösung zugesetzt hat, in Abzug.

Die in der Tabelle I zusammengefaßten Versuche wurden nach dem oben erwähnten Verfahren durchgeführt:

Tabelle I.
Eingemessen: *ccm* etwa 0,1 n-Oxalsäurelösung.

10,00	20,00	30,00
Berechnet: <i>ccm</i> 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
10,00	20,00	30,00
Verbraucht: <i>ccm</i> 0,1 n-Kaliumbromatlösung		
10,03	19,99	29,98
10,00	19,98	30,00
10,02	20,02	29,95
10,04	19,99	29,99
10,02	20,01	29,97
10,00	20,00	29,98
Mittel: 10,02	20,00	29,98
Unterschied zwischen der berechneten und der verbrauchten Kaliumbromatlösung		
+ 0,02 <i>ccm</i>	± 0 <i>ccm</i>	— 0,02 <i>ccm</i>

Die geringen Abweichungen der Werte der einzelnen Versuche innerhalb einer Versuchsreihe beweisen, daß die Endreaktion gut zu beobachten ist. Die geringe Abweichung zwischen den titrimetrisch verbrauchten und den theoretisch errechneten Kubikzentimetern 0,1 n-Kaliumbromatlösung für die verschiedenen Einwägen der Oxalsäurelösung weist darauf hin, daß die vom Mangan katalysierte Reaktion richtig verläuft in dem Sinn, daß zwischen der Menge der eingewogenen Oxalsäurelösung und der Menge der zu ihrer Titration verbrauchten Maßlösung eine strenge Proportionalität besteht.

Zur Kontrolle der Resultate der Messungen wurde zum Vergleich die Oxalsäure auch mit Kaliumpermanganat titriert. Die Resultate sind in der Tabelle II zusammengefaßt:

Tabelle II.
Eingemessen: 20 *ccm* 0,1 n-Oxalsäurelösung.

Verbraucht: <i>ccm</i> 0,1 n-KBrO ₃ -Lösung	Verbraucht: <i>ccm</i> 0,1 n-KMnO ₄ -Lösung
19,99	20,08
20,01	20,09
20,00	20,10
Mittel: 20,00	20,09

Die Jodmengen, die sowohl von der 0,1 n-Kaliumbromatlösung als auch von der 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung ausgeschieden werden, die zur Titration einer bestimmten Menge Oxalsäurelösung von bekanntem Titer verbraucht werden, müssen einander gleich sein.

Die Bestimmungen in dieser Richtung mit Thiosulfatlösung auf jodometrischem Wege haben folgende Resultate ergeben:

Tabelle III.

Eingemessen: 20,00 ccm 0,1 n-KBrO ₃ -Lösung	Eingemessen: 20,09 ccm 0,1 n-KMnO ₄ -Lösung
Verbraucht: ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung	
19,96	19,94
19,98	19,96
19,97	19,96
Mittel: 19,97	19,95

Die Übereinstimmung der Resultate der zwei Versuchsreihen beweist, daß die quantitative Bestimmung der Oxalsäure nach unserem Verfahren richtig ist.

Über die bromatometrische Bestimmung des Calciums.

Von

L. Szebellédy und W. Madis.

Mitteilung aus dem Analytischen und Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Königlich Ungarischen Pázmány Péter-Universität, Budapest.
(Vorstand: Prof. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 27. Juli 1938.]

Die geeignetste Methode der quantitativen Abscheidung des Calciums ist seine Fällung als Oxalat. Der als Calciumoxalatmonohydrat gefällte Niederschlag wird entweder gravimetrisch bestimmt oder der Oxalat-Säurerest wird nach geeignetem Lösen des Niederschlages mit Permanganat titriert.

Der Gedanke war naheliegend, das Calcium auf bromatometrischem Wege zu bestimmen gemäß dem früher beschriebenen Verfahren¹⁾, indem der Säurerest des Calciumoxalats mit Kaliumbromat titriert wird.

Das Calcium wurde als Calciumoxalatmonohydrat nach L. W. Winkler²⁾ in folgender Weise gefällt: 100 ccm einer neutralen,

¹⁾ Diese Ztschrft 114, 347 (1938). — ²⁾ Ztschrft. f. angew. Chem. 31, 187 (1918); vgl. diese Ztschrft. 79, 406 (1930).

höchstens 0,1 g Calcium enthaltenden Lösung werden mit 3 g Ammoniumchlorid und mit 10 *ccm* n-Essigsäure versetzt. Die Neutralisation wird mit Ammoniak oder mit Salzsäure in Gegenwart von Methylorange als Indikator vorgenommen. In die so vorbereitete Lösung wird eine dünne Cadmiumpalte eingelegt, um das Sieden der Lösung gleichmäßig zu gestalten; die Lösung wird dann zum Sieden erhitzt. Während des Siedens werden tropfenweise 10 *ccm* einer 10%igen Kaliumoxalatlösung oder 20 *ccm* einer 25%igen Ammoniumoxalatlösung zugefügt (letztere wird in dem Falle angewendet, wenn im Filtrat Magnesium bestimmt werden soll). Nach dem letzten Tropfen Kaliumoxalatlösung wird die Lösung noch 3 Min. im Sieden erhalten. Schon nach einigen Minuten hat sich der Niederschlag abgesetzt. Wenn in der Lösung Calcium nur in Spuren vorhanden ist, fällt es erst nach dem Abkühlen der Lösung aus, so daß es zweckmäßig ist, die Lösung einen Tag stehen zu lassen. Der gefällte Niederschlag wird abfiltriert und mit 50 *ccm* Wasser gewaschen.

Weitere Versuche ließen es als zweckmäßig erscheinen, den auf oben beschriebene Weise erhaltenen und gewaschenen Niederschlag, der in einen Glasfiliertiegel abfiltriert werden kann, mit 30 *ccm* 2 n-Schwefelsäure quantitativ in einen Titrierbecher überzuführen. Die Bestimmung entspricht in ihren weiteren Einzelheiten dem bei der Oxalatbestimmung beschriebenen Verfahren. Der Lösung, die das Calcium enthält, werden 0,5 g pulverisiertes Mangansulfat und 0,5 g Mercurioxyd zugesetzt; dann werden langsam 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* konz. Phosphorsäure zugegeben. Die so vorbereitete Lösung wird so lange mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung versetzt, bis die Lösung durch den letzten Tropfen der Maßlösung eine beständige hellrosa Farbe annimmt.

Bei der Bestimmung muß beachtet werden, daß der Titrierbecher farblos ist. Bei der Titration ist es angebracht, eine Vergleichslösung zu gebrauchen, die auf folgende Weise hergestellt wird: In 30 *ccm* Wasser werden 0,5 g Mangansulfat und 0,5 g Mercurioxyd gelöst; dann werden 20 *ccm* konz. Schwefelsäure und 5 *ccm* konz. Phosphorsäure langsam hinzugefügt und 0,10 *ccm* einer 0,1 n-Kaliumbromatlösung zugesetzt. Die Untersuchungslösung wird auf diese vom Manganisalz hellrosa gefärbte Lösung eingestellt. Von der zur Titration verbrauchten Menge der 0,1 n-Kaliumbromatlösung bringt man die zur Vergleichslösung hinzugefügte Kaliumbromatlösung (0,1 *ccm*) in Abzug.

Im folgenden wurden je 20 *ccm* der Lösung des in 2 n-Schwefelsäure gelösten Calciumoxalates gemäß dem bereits bekanntgegebenen Verfahren bromatometrisch bestimmt. Zur Kontrolle wurden die Resultate permanganometrisch nachgeprüft.

Die Resultate sind in der Tabelle I (S. 352) zusammengefaßt:

Tabelle I.
Eingemessen: 20 ccm etwa 0,1 n-Oxalsäure-Lösung.

Verbraucht: ccm 0,1 n-KBrO ₃ -Lösung	Verbraucht: ccm 0,1 n-KMnO ₄ -Lösung
19,67	19,76
19,70	19,76
19,69	19,78
Mittel: 19,69	19,77

Wenn unser Verfahren richtig ist, so müssen die zur Bestimmung des Calciumoxalates verbrauchten Mengen der Kaliumbromatlösung wie auch die verbrauchten Mengen der Kaliumpermanganatlösung gleiche Jodmengen in Freiheit setzen.

Die Bestimmungen in dieser Richtung mit Thiosulfatlösung auf jodometrischem Wege haben folgende Resultate ergeben:

Tabelle II.

Eingemessen: 19,69 ccm 0,1 n-KBrO ₃ -Lösung	Eingemessen: 19,77 ccm 0,1 n-KMnO ₄ -Lösung
Verbraucht: ccm 0,1 n-Thiosulfatlösung	
19,67	19,63
19,66	19,64
19,66	19,65
Mittel: 19,66	19,64

Da die Metalle Strontium, Barium, Nickel, Kobalt, Cadmium, Zink, Kupfer, Cer, Lanthan, Didym (Neodym und Praseodym), Kupfer, Quecksilber und Wismut unter entsprechenden Bedingungen als Oxalate quantitativ fällbar sind, bietet das beschriebene Verfahren die Möglichkeit, diese Metalle auf bromatometrischem Wege quantitativ zu bestimmen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Hölemann.

Polarographie. G. Thanheiser und G. Maaßen¹⁾ haben in einer Abhandlung erneut auf die Bedeutung hingewiesen, die die Polarographie für das Eisenhüttenlaboratorium hat und die hauptsächlich in der Schnelligkeit und der Möglichkeit, mehrere Bestandteile zu ermitteln,

¹⁾ Naturwissenschaften 25, 426 (1937).

begründet ist. Weil aber Eisen, besonders in der dreiwertigen Stufe, sehr störend wirkt — große Welle beim Übergang in zweiwertiges Eisen, Angriff auf die Anode, Abscheidung des Eisens bei den gleichen Potentialen wie Kobalt — fällen die Verfasser dieses Element mit Ammoniak aus und können dann Kupfer, Nickel und Kobalt in ammoniakalischer, ammoniumchloridhaltiger Lösung an ihren charakteristischen Stufen ($\text{CuII} \rightarrow \text{CuI} - 0,34 \text{ Volt}$, $\text{CuI} \rightarrow \text{Cu} - 0,54 \text{ Volt}$, $\text{NiII} \rightarrow \text{Ni} - 1,1 \text{ Volt}$, $\text{CoII} \rightarrow \text{Co} - 1,3 \text{ Volt}$) erkennen und bestimmen. Silicium, Wolfram, Molybdän, Vanadin, Chrom, Aluminium werden entweder mit Eisen zusammen ausgefällt oder geben keine Reduktionsstufen, stören also nicht. Kobalt wird bei der Eisenfällung zum Teil mitgerissen, kann demnach höchstens qualitativ festgestellt werden. Weil in Stählen fast immer weniger Kupfer vorhanden ist als Nickel, wirkt sich dieser Umstand günstig aus: denn bekanntlich sollen die edlen Bestandteile bei der Aufnahme des Polarogramms nicht in großem Überschuß zugegen sein, damit die Bestimmung des unedleren Bestandteils nicht zu ungenau wird. Um nun Nickel und Kobalt nebeneinander in Stahllösungen ermitteln zu können, greifen Thanheiser und Maaßen auf das sonst wenig gebräuchliche Bariumcarbonatverfahren zurück. Man bereitet eine Aufschlammung von Bariumcarbonat und behandelt die Stahllösung damit. Im Filtrat finden sich Nickel, Kobalt und etwas Kupfer. Die polarographischen Stufen liegen in dieser Lösung für Nickel bei $-0,95 \text{ Volt}$, für Kobalt bei $-1,25 \text{ Volt}$ und für Barium bei $-1,94 \text{ Volt}$, also genügend weit auseinander. Die Ergebnisse werden gut, wenn der Nickelgehalt nicht wesentlich größer ist als der Kobaltgehalt, gleichgültig ob niedrige oder hohe Prozentsätze an diesen Metallen und andere Legierungsbestandteile (z. B. bis 18% Wolfram) in den Stählen vorliegen. Auch sehr reine Eisensorten wie Carbonyleisen oder Elektrolyteisen lassen sich polarographisch untersuchen, indem man mit Ammoniak trennt. Man spart bei diesen Analysen besonders an Zeit und Material.

In einer weiteren Veröffentlichung beschreibt G. Maaßen¹⁾ den für diese Untersuchungen benutzten Polarographen von Geißler, Bonn, sowie die Verbesserungen, die am eigentlichen Elektrolysengefäß getroffen worden sind. Um das Anodenquecksilber nicht für jede Lösung neu wechseln zu müssen, benutzt er Einsatzgefäße, die in das alte Heyrovský-gefäß eingehängt werden. In dem letzteren befindet sich die Quecksilberanode und gesättigte Kaliumchloridlösung, während die zu untersuchende Lösung und die Tropfcapillare im Einsatz untergebracht sind, der ähnlich geformt ist wie ein Reagensglas und auch das abtropfende Quecksilber auffängt und sammelt. Das Einsatzgefäß faßt 5 cm und trägt seitlich ein säure- und alkalifestes Diaphragma (Lieferfirma Ströhlein & Co.). Vor der Aufnahme der Stromspannungskurven werden die Lösungen mit Stickstoff behandelt, um den störenden Sauerstoff zu entfernen, und dann unter Stickstoff in das Einsatzgefäß eingefüllt. Was die Auswertung der Polarogramme angeht, so befolgt der Verfasser das gleiche Verfahren wie

¹⁾ Angew. Chem. 50, 375 (1937).

J. Heyrovský und D. Ilkovič¹⁾, um die Abscheidungsspannungen zu ermitteln, d. h. er nimmt den Wendepunkt der Stufen als maßgebend an. Das Verfahren, Tangenten unter 35 oder 45° an die Kurven zu ziehen, oder die Depolarisationsspannung nach A. Winkel und G. Proske²⁾ durch den Schnittpunkt zweier Tangenten festzulegen, lehnt der Verfasser ab, weil nur bei der von ihm gewählten Methode die Spannung völlig unabhängig wird von der Konzentration, der Galvanometerempfindlichkeit, der Tropfgeschwindigkeit und damit von der Stufenhöhe. Die Stufenhöhe ist nur dann leicht zu ermitteln, wenn der Kurvenverlauf für den Grundstrom (vor Erreichen der bestimmten Abscheidungsspannung) und den Sättigungsstrom (nach dem Überschreiten der Abscheidungsspannung) parallel und nahezu waagrecht ist. Maaßen schlägt deshalb vor, in allen Fällen folgendermaßen zu verfahren: Wenn die Reduktion einsetzt, werden die Abstände der oberen bzw. der unteren Zackenspitzen (Unregelmäßigkeiten der Stromstärke, durch die Tropfektrode hervorgerufen) zunächst größer und dann wieder kleiner, wenn der Sättigungsstrom erreicht ist. Man sucht beim Grundstrom die letzte regelmäßige Zacke vor dem Anstieg und beim Sättigungsstrom die erste regelmäßige Zacke nach dem Anstieg auf, halbiert die Höhe dieser beiden Zacken durch je eine Waagerechte und nimmt den Abstand dieser Hilfslinien als Stufenhöhe an. Die so ermittelte Zunahme der Stromstärke ist der Konzentration der neu abgeschiedenen Ionenart proportional unter der Voraussetzung, daß man die gleiche Tropfektrode, die gleiche Empfindlichkeit des Galvanometers und gleichartige Lösungen verwendet. Weiterhin macht der Verfasser nähere Angaben über die schon besprochene Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt. Daraus ist zu dem oben Gesagten nachzutragen, daß bei der Kupferbestimmung ein Mindestgehalt von 1 g Ammoniumchlorid zugegen sein muß, sonst ist die Gestalt der Kurven vom Gehalt an Ammoniumsalz abhängig. Damit die Ammoniumchlorid- und Ammoniakkonzentration immer gleich groß ist, muß eine gleiche Einwage in der gleichen Säuremenge gelöst werden. Unterhalb 1% Kupfer (0,1 g Stahl in 50 ccm gelöst) ist die Stufenhöhe nicht linear vom Gehalt abhängig. Deshalb hat der Verfasser eine Eichkurve aufgestellt und bei Stählen mit bekanntem Kupfergehalt bewährt gefunden. Um den Einfluß der wechselnden Galvanometerempfindlichkeit auszuschalten, nimmt er drei Kurven mit verschiedener Empfindlichkeit auf, rechnet die Stufenhöhe auf die gleiche Empfindlichkeit ($\frac{1}{1}$ oder $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{100}$) um und nimmt das Mittel. Ist jeweils mehr als 0,1% vorhanden, so kann man den Gehalt an Kupfer und Nickel (an Kobalt nur nach der vorherigen Anwendung des Bariumcarbonatverfahrens) sofort aus der so festgestellten Stufenhöhe mit einem bestimmten „Faktor“ berechnen. Im übrigen werden genaue Arbeitsvorschriften gegeben, mit denen man beim polarographischen Verfahren gute Werte erhält, wie die Vergleichsanalysen zeigen. Es muß hier auf die Vorschriften verwiesen werden.

¹⁾ Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 198 (1935); vgl. diese Ztschrft. 106, 54 (1936). — ²⁾ Angew. Chem. 50, 18 (1937); vgl. diese Ztschrft. 112, 271 (1938).

Die Polarographie ist ferner für verschiedene Einzelbestimmungen verwendet worden. V. Víték¹⁾ hat die Bestimmung des Sauerstoffs, der in Gasen oder Lösungen vorhanden ist, damit durchgeführt. Wäßrige Lösungen, die Luft enthalten, zeigen zwei Reduktionsstufen, weil der Sauerstoff zuerst zu Wasserstoffperoxyd, dann dieses zu Wasser reduziert wird. Deshalb verdrängt man bei anderen polarographischen Bestimmungen den Sauerstoff durch Wasserstoff oder Stickstoff. Man kann natürlich auch das Auftreten dieser beiden polarographischen Wellen dazu benutzen, Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd oder beide nebeneinander zu ermitteln. Weil die Polarogramme von lufthaltigen Lösungen immer Maxima der Stromstärke aufweisen und diese die genaue Bestimmung von Sauerstoff unmöglich machen — nur der endgültige Wert des Sättigungsstromes entspricht dem wirklichen Sauerstoffgehalt —, unterdrückt man zweckmäßig das Maximum, indem man einen oberflächenaktiven Stoff zusetzt. Man kann die Lösung durch gewöhnliches Filtrierpapier filtrieren oder einen organischen Farbstoff bzw. ein Alkaloid zufügen. Gasgemische leitet man $\frac{1}{2}$ Stde. durch etwa 12 *ccm* Wasser. Dann hat sich das Wasser mit Sauerstoff soweit gesättigt, wie es dem Partialdruck des Sauerstoffs im Gemisch entspricht. Das Henrysche Gesetz ist streng erfüllt, der Sättigungsstrom proportional dem Gehalt des Gasgemisches an Sauerstoff. Die Genauigkeit beträgt $\pm 4\%$ bei einem Sauerstoffgehalt im Gas zwischen 0,5 und 100%. Die geringste Konzentration, die in der Lösung noch bestimmt werden kann, beträgt 0,04 *mg l*. Da man weniger als 1 *ccm* dieser Lösung für die Aufnahme des Polarogramms braucht, werden also 0,04 γ Sauerstoff erfaßt. Die Bestimmung läßt sich neben Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoffen und solchen Gasen durchführen, die nicht reduziert werden können. Die Lage des Sauerstoffpotentials ist etwas unsicher; insbesondere zeigt sie nicht die erwartete Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration und wird noch weitgehend von den anderen Lösungsgenossen beeinflusst. Der Verfasser hat nach diesem Verfahren u. a. festgestellt, wieviel gelöster Sauerstoff durch Pflanzenteile verbraucht wird oder wie lange man eine Lösung auskochen muß, um sie von gelöstem Sauerstoff zu befreien. Man kann die Abwesenheit von Sauerstoff in ausgekochten Lösungen (Gehalt sicher unter 0,04 *mg l*) auch daran erkennen, daß die Schwankungen der Stromstärke — wenn die Quecksilberoberfläche wächst, muß auch die Stärke des polarisierenden Stromes sich vergrößern, um die gleiche Aufladung zu erzielen; infolgedessen wächst die Stromstärke bei der Bildung eines jeden Tropfens an der Kathode — bei — 0,56 Volt völlig verschwinden (vgl. das absolute Nullpotential!). Weil Sauerstoff in Äthyl- und besser noch in Methylalkohol viel leichter löslich ist als in Wasser und damit bei einem gleichen Partialdruck in einem Gasgemisch eine größere Welle in der Lösung ergibt (proportional den Absorptionskoeffizienten, proportional der Quadratwurzel aus den Diffusionskoeffizienten bzw. umgekehrt proportional den Viscositäten in den verschiedenen Lösungsmitteln), eignet sich Methylalkohol am besten als Waschflüssigkeit für ein Gasgemisch, das wenig Sauerstoff

¹⁾ Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 537 (1935).

enthält (bis herunter zu 0,05%). Man muß nur dafür sorgen, daß die Löslichkeit des Sauerstoffs nicht durch Spuren von Wasser erniedrigt wird. Deshalb setzt man Calciumoxyd oder Calciumchlorid zu und außerdem Lithiumchlorid bis zu einer Konzentration von 0,1 n, um die Lösungen leitend zu machen. H. Hölemann.

Elektroanalyse. L. Wolf¹⁾ ist davon ausgegangen, daß die übliche Befestigung der Elektroden und der Elektrolysiergefäße zu einer Beschädigung oder einer Deformierung der Elektroden führt und daß die Handhabung der Elektroden bis zur Wägung zu umständlich ist. Er wählt deshalb eine andere Anordnung, bei der nicht mehr beide Elektroden in das davon unabhängige Elektrolysiergefäß eingetaucht, sondern nach zwei verschiedenen Richtungen aus dem Elektrolyten herausgeführt werden. In den meisten Fällen läßt er die Anode nach oben aus dem Elektrolyten herausragen und führt die Kathode durch einen Hohlsliff im Boden des Elektrolysengefäßes nach außen. Das Gefäß trägt außerdem noch einen seitlichen Ablaufhahn. Diese Anordnung hat unzweifelhaft den Vorteil, daß die an zwei Stellen des Stopfens eingeschmolzene Elektrode gut zentriert werden kann. An das herausragende Ende des Platindrahtes schließt er die Stromquelle mit einer Federklemme an, die nach Art einer Krokodilschnauze geformt ist. Man bewahrt die Elektrode im Gefäß auf, das dabei mit einem Gummistopfen verschlossen wird. Man kann sie weiter in dem Gefäß handhaben, transportieren, unter Stromdurchgang auswaschen, mit Trockenmitteln behandeln, trocknen usw. und braucht sie nur zum Wägen aus dem Gefäß zu nehmen. Zu dem Zweck stülpt man das Elektrolysengefäß samt Elektrode auf einer glatten Unterlage (Kartenblatt) um und hebt das Gefäß von der umgekehrt stehenden Elektrode einfach ab. Man darf nur den Schliff nicht fetten — er muß infolgedessen gegen die Trockenmittel dicht sein — und muß ihn mit einem Rehllederläppchen abwischen, bevor man die Elektrode auf die Waage stellt. Das ganze Elektrolysengefäß läßt sich mit einem Gabelbrenner mit Mikroflämmchen heizen; die Heizgase geben ihre Wärme an die Außenwände ab. Der Verfasser bezeichnet die bequeme Handhabung, die Zeitersparnis und Schonung der Elektroden als besondere Vorteile seiner Anordnung. Er beschreibt ferner eine für Oxydfällungen noch besser geeignete Sonderform. Ein Anodenbecher wird statt der eben beschriebenen Elektrode mit einem Schliffstopfen in das Elektrodengefäß eingesetzt, dessen Seitenwand zum Zentrieren der Anode noch 4 Glasdorne trägt. Dieser Becher nimmt den Elektrolyten auf, während der Zwischenraum zwischen Platinbecher und Glaswand mit destilliertem Wasser gefüllt wird und als Wasserbad dient. Zum Auswaschen wird der äußere Raum entleert und die Innenflüssigkeit durch den Außenraum und den Ablaufhahn hinausgespült.

H. Hölemann.

Leitfähigkeit. In der Literatur finden sich die meisten Angaben der Leitfähigkeit auf die von F. Kohlrausch, L. Holborn und H. Diesselhorst²⁾ gemessenen absoluten Leitfähigkeiten der n-, 0,1 n- und 0,01 n-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 148, 205 (1937). — ²⁾ Ann. der Phys. 64, 417 (1898); vgl. auch diese Ztschrft. 42, 752 (1903).

Kaliumchloridlösung bezogen, während man in der letzten Zeit die Standardwerte von H. C. Parker und Elizabeth W. Parker¹⁾ als zuverlässiger betrachtete und deshalb alle Werte aus dem Schrifttum für die „International Critical Tables“ auf diese Grundlage umrechnete. Durch neue Messungen von G. Jones und M. J. Prendergast²⁾ ergaben sich Werte, die im Durchschnitt näher an den alten Zahlen von Kohlrausch und seinen Mitarbeitern liegen. Infolgedessen halten Jones und Prendergast die Korrekturen in den „International Critical Tables“ für unzuverlässig. Weil auch für analytische Zwecke die Größe der Leitfähigkeit zuweilen bekannt sein muß, sei hier auf diese Neubestimmung der Leitfähigkeit an den üblichen Eichlösungen verwiesen (für n -, 0,1 n - und 0,01 n -Kaliumchloridlösung bei 0, 18, 20 und 25°).

H. Hölemann.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

W. M. Hartmann.

Eine Zusammenstellung der Bestimmung von Barium, Schwefel und Schwefelsäure in den verschiedensten Substanzen nach der als Tüpfelanalyse ausgebildeten Rhodizonatmethode gibt S. J. Kochor³⁾.

An Titrationsflüssigkeiten werden benötigt eine Alkalisulfatlösung entsprechend 1 g S im Liter und eine darauf eingestellte gleichstarke Bariumchloridlösung. Getüpfelt wird auf Filtrierpapierstreifen, die vorher mit Rhodizonatlösung getränkt worden sind.

Allgemeinverfahren. Die zu untersuchende Sulfatlösung wird in einem 250 *ccm*-Becherglas mit Salzsäure angesäuert, auf etwa 25 *ccm* eingedampft und mit Ammoniak übersättigt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure setzt man vorher Ferrichloridlösung zu. Ohne zu filtrieren wird auf 10 *ccm* eingeeengt und dann Bariumchloridlösung zugesetzt, bis 1 Tropfen der Lösung die bekannte Rötung auf dem Reagenspapier erzeugt. Darauf wird erneut auf 10 *ccm* eingedampft, mit 0,5 g Natriumacetat gepuffert und auf Bariumüberschuß getüpfelt. Darauf titriert man mit der Standard-Sulfatlösung bis zum Verschwinden der Rötung beim Tüpfeln. Dies ist der Endpunkt.

Zur Titerstellung der Lösungen setzt man zu 29 *ccm* Bariumchloridlösung 30 *ccm* Sulfatlösung, dampft auf 10 *ccm* ein, setzt 3 Tropfen konz. Ammoniak und etwa 0,5 g Natriumacetat zu und tüpfelt nach Zusatz von Bariumchlorid, bis die Bariumreaktion eintritt; dann titriert man wieder mit der Sulfatlösung bis zum Verschwinden der Reaktion. Durch je 0,1 *ccm* jeder Lösung wird der Umschlag erzeugt.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes von Kohlen verbrennt man 1 g davon in der Calorimeterbombe unter Druck mit Sauerstoff und neutralisiert die gesammelten Waschwässer mit Natriumcarbonatlösung

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 46, 312 (1924). — ²⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 59, 731 (1937). — ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 331 (1937).

unter Zusatz von Methylorange. Die Menge der benötigten Natriumcarbonatlösung gibt gewöhnlich schon den ungefähren Schwefelgehalt an. Zu der Lösung setzt man 8–10 Tropfen Salzsäure, 5–6 *ccm* gesättigtes Bromwasser, kocht auf 20–25 *ccm* ein, macht ammoniakalisch, engt auf 10 *ccm* ein und versetzt unter Tüpfeln mit Bariumchloridlösung im Überschuß. Dann folgt man dem Allgemeingang. Für Kohlen mit weniger als 1% Schwefel nimmt man eine schwächere Bariumchloridlösung, etwa 0,025 n, entsprechend 0,4 *mg* S im Kubikzentimeter.

Die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kautschuk erfolgt auf dieselbe Weise wie bei der Kohle. Bei Gegenwart von viel Zink ist die Bestimmung auf 0,2 *ccm* Standardlösung genau.

Von Gips und Stuckgips nimmt man zur Bestimmung der Schwefelsäure 0,1 *g* oder des besseren Durchschnitts halber 5 *g*, deren Lösung in Salzsäure auf Volumen gebracht wird. Einen aliquoten Teil davon behandelt man wie die direkte Einwage nach dem Allgemeinverfahren weiter.

Zur Sulfatbestimmung in Zement bringt man 1 *g* davon im 250 *ccm*-Becherglas nach irgendeiner erprobten Methode in Lösung, verdünnt diese mit heißem Wasser auf 20–25 *ccm*, setzt Bariumchloridlösung im Überschuß zu, erhitzt zum Kochen und verfährt weiter wie allgemein angegeben.

Von Zinksulfat macht man eine größere Lösung und fällt einen kleineren Teil direkt mit Bariumchlorid usw. Dasselbe gilt für Alaun. Von letzterem wurden bei der gravimetrischen Bestimmung 46,14 *mg* SO_4 gefunden gegen 45,6 *mg* bei der vorliegenden volumetrischen Methode. In dem salzsauren Auszug des gewogenen Bariumsulfats konnte mit Ammoniak aber Tonerde deutlich nachgewiesen werden.

Die Tüpfelmethode läßt sich auch bei der Bestimmung des Schwefels in Eisen und Stahl anwenden. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in 25 *ccm* Wasser, das 1 *g* Natriumhydroxyd gelöst enthält, aufgefangen. Diese Lösung wird mit Salzsäure und Bromwasser oxydiert, konzentriert und weiter behandelt wie üblich.

Schließlich läßt sich die Methode des Verfassers bei schnellster Erledigung auch zur Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen verwenden, von denen die Ergebnisse für Gelatine und Insektizide angegeben sind. Diese organischen Proben werden je nach ihrer Beschaffenheit teils direkt verascht oder eingedampft und verascht, teils verbrennt man sie in der Bombe mit Sauerstoff und verarbeitet den schwefelhaltigen Rückstand wie angegeben weiter.

W. M. Hartmann.

Für die Bestimmung von Sulfat, Calcium und Magnesium in reinem (99,9%igem) Kochsalz geben A. C. Shuman und N. E. Berry¹⁾ die Fällungsvorschrift an unter Beifügung einer Korrektions tafel für die aus der konz. Natriumchloridlösung erhaltenen Auswägen. Die zu untersuchenden Lösungen müssen klar sein. Man filtriert deshalb säure-

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 77 (1937).

unlösliche Anteile vorher ab, ebenso müssen dreiwertige Metalle vorher in geeigneter Weise entfernt werden.

Die Bestimmung des Sulfatgehaltes erfolgt in üblicher Weise. Die Lösung von 50 g Salz in 250 ccm Wasser wird nötigenfalls mit Salzsäure angesäuert, mit Methylorange versetzt und bei Gegenwart von 1 ccm überschüssiger Salzsäure siedend heiß mit kochender Bariumchloridlösung gefällt. Nach dem Absitzen des Niederschlages, nahe bei Siedehitze, wird nach dem Abkühlen auf etwa 50° C das Bariumsulfat abfiltriert, geglüht und gewogen.

Für die Calciumbestimmung macht man die Lösung von 50 g Kochsalz in 225 ccm Wasser in einem 400 ccm-Becherglas bei Gegenwart von Phenolphthalein ammoniakalisch, erhitzt bis fast zum Sieden und fällt das Calcium unter Umrühren mit 25 ccm 4%iger Ammonoxalatlösung. Nach weiterem einstündigen Erhitzen kühlt man rasch auf etwa 25° C ab und filtriert 3 Stdn. nach der Fällung. Fällungsgefäß und Niederschlag werden zuerst mit 150 ccm kalter 0,2%iger Ammonoxalatlösung ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser reserviert man für die Magnesiumbestimmung. Becherglas und Niederschlag wäscht man jetzt zur Entfernung des Ammonoxalats mit 75 ccm Wasser, das mit Calciumoxalat

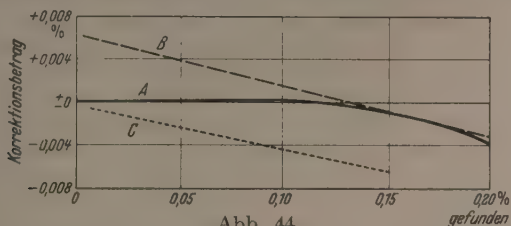


Abb. 44.

gesättigt ist, aus und verwirft dieses Waschwasser, durchstößt das Filter, spritzt das darauf befindliche Calciumoxalat so gut wie möglich in das Fällungsgefäß, fügt 100 ccm Wasser hinzu und 10 ccm Schwefelsäure (1:1), erhitzt auf etwa 90° C und titriert mit 0,05 n-Kaliumpermanganatlösung. Nahe vor dem Endpunkt gibt man das Filter hinzu und titriert zu Ende. Magnesium fällt unter diesen Bedingungen nicht mit.

Die Bestimmung des Magnesiums erfolgt durch Titration seines Oxychinolates. Zur Fällung benötigt man eine Lösung von 25 g 8-Hydroxychinolin in 60 ccm Eisessig, die auf 1000 ccm mit kaltem Wasser verdünnt wird. Filtrat und Waschwasser vom Calciumoxalat werden ammoniakalisch mit obiger Lösung gefällt, der Niederschlag wird abfiltriert, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und in bekannter Weise jodometrisch ausgewertet.

Bei der Berechnung wird Calcium an Sulfat gebunden, etwa überschüssiges Calcium gibt man als Chlorid an. Im umgekehrten Fall berechnet man das ganze Calcium als Sulfat und den Rest des Sulfats als Natriumsulfat. Magnesium gibt man als Chlorid an.

Mit synthetischen Lösungen von reinem Natriumchlorid, denen bekannte Mengen von reinem Calciumsulfat und Magnesiumchlorid zu-

gesetzt waren, haben die Verfasser die in Abb. 44 (S. 359) ersichtlichen Korrektionswerte ermittelt, mit denen die analytisch erhaltenen Prozentzahlen gegebenenfalls verbessert werden müssen. W. M. Hartmann.

Bei der Bestimmung von Calciumoxyd in Hochofenschlacken und Kalksteinen benutzt R. N. Golowaty¹⁾ infolge Mangels an Oxalaten in der UdSSR Ammoniumcarbonat zur Fällung des Calciumoxyds, nachdem er vorher in üblicher Weise die Kieselsäure abgeschieden und Eisen, Aluminium usw. als Hydrate mit kohlensäurefreiem Ammoniak entfernt hat. Die Genauigkeit dieser Methode ist fast die gleiche wie die der Oxalsäuremethode und die Analyse ist viel schneller ausführbar.

W. M. Hartmann.

Aluminium. Ein Vortrag von K. Steinhäuser²⁾ mit nachfolgender Aussprache behandelte die neueren Analysenverfahren zur Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Aluminium.

Mit dem Nachstehenden soll erreicht werden, rascher als bisher zu hinreichend genauen Ergebnissen zu gelangen und der Forschung Wege zur Erzielung von Methoden zu zeigen, die den von verschiedenster Seite gestellten Anforderungen genügen.

Die Bestimmung des Eisens erfolgt jetzt vorzugsweise durch Titration mit Titantrichlorid. Zur Reduktion der eisenhaltigen Lösung eignen sich 8–10 cm lange Spiralen aus Reinaluminium (99,99%) von 2 mm Durchmesser, bei deren Verwendung eine bessere Dekantation ermöglicht wird als beim Gebrauch von Aluminiumgriß. Zur Reindarstellung des letzteren erhitzt man das Metall bis zur Warmbrüchigkeit und zerstößt es. Der Zerfall geht an den Korngrenzen vor sich, an denen meistens auch die Verunreinigungen (Fe usw.) sitzen. Den durch Absieben von Staub befreiten Griß beizt man zuerst mit einem Salpeter-Salzsäure-Gemisch, dann durch Kochen mit 2 n-Schwefelsäure, wodurch fast alle Verunreinigungen entfernt werden.

Für die Bestimmung des Siliciums fehlt eine allgemein anwendbare Schnellmethode, denn die zur Zeit üblichen Aufschlußverfahren mit Salzsäure oder durch Chlorierung liefern nur bei bestimmten Legierungen einwandfreie Resultate. Graphitisch ausgeschiedenes Silicium bleibt bei der Säurebehandlung elementar ungelöst, wogegen das legierte Silicium in Kieselsäure übergeht.

Für die Bestimmung von Mangan und Chrom wird als schnellstes das Wismutatverfahren angegeben; das ebenso genaue Persulfatverfahren ist aber billiger und vorzuziehen, wenn noch weitere Bestandteile, wie Eisen und Magnesium, bestimmt werden sollen.

Für die Bestimmung des Zinks wird Fällung als Mercurizinkrhodanid empfohlen wie auch die Titration nach Lang mit Kaliumferrocyanid und Kaliumcyanid, für Magnesium eignet sich die Oxychinolatmethode.

Die Spektralanalyse von Al-Legierungen kann gute Ergebnisse liefern, wenn sie von sachkundiger Hand, gestützt auf praktische Er-

¹⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 5, 356 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3372 (1937). — ²⁾ Angew. Chem. 50, 609 (1937).

fahrungen ausgeführt wird. Die Vergleichslegierungen müssen dieselben Bestandteile wie das Untersuchungsgut enthalten. Beide finden am besten Verwendung nach richtiger Erhitzung mit darauffolgendem Abschrecken. Gealterte Proben geben unrichtige Zahlen.

Die Bestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen führen I. Ubaldini und V. Pelagatti¹⁾ nach der Citratmethode aus. Die Substanz wird erst kalt, dann unter Erwärmen mit 25%iger Natronlauge zersetzt. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert, ausgewaschen, mit Salpetersäure (1:1) behandelt und die erhaltene Lösung filtriert und der Rückstand gut ausgewaschen. Das Filtrat neutralisiert man mit Ammoniak, setzt genügend Ammoniumcitratlösung zu und dann fällt man das Magnesium durch Zugabe von Natriumphosphatlösung und konz. Ammoniak.

Die colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure und Phosphorsäure in Aluminatlösungen als Molybdänblau läßt sich nach W. J. Tartakowski²⁾ bei unterschiedlichem p_H -Wert ausführen, bei dem sich die Bildung der Heteropolysäuren vollzieht. Für die Bestimmung der Kieselsäure wird die Aluminatlösung, die in 5–30 *ccm* nicht mehr als 0,1–0,4 *mg* SiO_2 enthalten darf, in einem Colorimeterzylinder mit 2 Tropfen Metanilgelblösung versetzt und dann tropfenweise mit Salzsäure (1:1) bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rosa. Nach weiterem Zusatz von 0,2 *ccm* Salzsäure und 3–4 Tropfen Permanganatlösung (3 g/1000) wird auf 30 *ccm* verdünnt; nach Zugabe von 5 *ccm* 5%iger Ammonmolybdatlösung läßt man 5–6 Min. stehen, versetzt dann mit 15 *ccm* Salzsäure (1:1) und dann tropfenweise mit Stannochloridlösung ohne großen Überschuß, bis die Blaufärbung nicht mehr zunimmt. Die Reduktionslösung bereitet man durch Auflösen von 40 g Stannochlorid in 100 *ccm* heißer konz. Salzsäure. Zum Gebrauch filtriert man diese konz. Lösung durch ein Glasfilter und verdünnt drei Teile auf 100 mit Wasser. Der Vergleich erfolgt mit ähnlich hergestellter Standardlösung. Bei Gegenwart von Phosphorsäure, deren Menge aber nicht mehr als 120 *mg* P_2O_5 im Liter der Analysenlösung betragen darf, setzt man nach dem Ammoniummolybdat 24 *ccm* Salzsäure zu und vergleicht erst 1–2 Min. nach dem Zusatz von Stannochlorid. Für die Bestimmung der Phosphorsäure in einer Menge von 0,1–0,3 *mg* P_2O_5 werden 25–30 *ccm* der zu untersuchenden Lösung im Colorimeterzylinder tropfenweise mit Salzsäure (1:1) versetzt, bis der zuerst ausfallende Niederschlag wieder in Lösung geht; darauf gibt man noch 5 *ccm* Salzsäure und 3 *ccm* 5%ige Ammonmolybdatlösung zu, mischt die Lösung, versetzt sie mit Stannochloridlösung bis zur vollständigen Ausbildung der Bläuung und vergleicht gegen gleich bereitete Standardlösungen. Im Gegensatz zur Kieselsäure kann die Phosphorsäure auch bei Gegenwart von großen Mengen Kieselsäure bestimmt werden.

W. M. Hartmann.

¹⁾ *Chimica e Industria* 19, 131 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4832 (1937). — ²⁾ *Light Metals* (russ.) 5, 7 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 443 (1937).

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

H. Hölemann.

Polarographische Untersuchung von Milchprodukten. W. Mohr und J. Wellm¹⁾ haben polarographisch Lösungen untersucht, die Milcheiweiß enthalten. Sie benutzen die ammoniakalische (0,1 n-), mit $\frac{1}{10}$ Äquivalent Ammoniumchlorid und $\frac{2}{1000}$ Äquivalent HexaminkobaltIII-chlorid versetzte Grundlösung nach einem Vorschlag von R. Brdička²⁾ für die Eiweißanalyse. Man erhält in dieser Lösung ohne Zusätze ein scharf ausgeprägtes Maximum bei der Abscheidungs-spannung des zweiwertigen Kobalts, ein Minimum kurz vor der beginnenden Entladung der Ammonium-Ionen. Ein Zusatz von 0,25% Magermilch bewirkt eine völlige Veränderung des Bildes. Das Maximum bei der Kobaltabscheidung wird unterdrückt, während zwei neue Abscheidungsstufen — die zweite mit einem neuen Maximum — auftreten und das Ammonium-Ion bei einer Spannung entladen wird, die gegenüber der Grundlösung 0,20 Volt niedriger liegt. 0,02% Magermilch, der Grundlösung zugesetzt, verändern deren Polarogramm dagegen nicht. Bei Gehalten zwischen diesen beiden Grenzen überlagern sich im Polarogramm die charakteristischen Wellen und Maxima der Grundlösung und der Magermilch. Größere Zusätze an Milch ergeben unbrauchbare Polarogramme. Die Verfasser haben gezeigt, daß Rahm und Magermilch, aus der gleichen Milch hergestellt, gleiche Kurven geben, so daß der Fettgehalt für die Polarogramme keine Rolle spielt. Nach dem Ausfällen von Casein mit Essigsäure³⁾ tritt das Maximum bei der Abscheidungsspannung des Kobalts wieder auf. Daraus schließen die Verfasser, daß Casein der Milchbestandteil ist, der dieses Maximum unterdrückt. Wenn man die so vorbehandelte Lösung erhitzt und das Albumin auf diese Weise ausfällt, wird das zweite Maximum, das erst durch den Milchezusatz im Polarogramm hervorgerufen ist, wesentlich verkleinert. Albumin ist also an der Entstehung dieses Maximums mitbeteiligt. Tatsächlich liefert käufliches Albumin, mit Natronlauge in Lösung gebracht, ein ähnliches Polarogramm (Maximum bei der Kobaltabscheidung unterdrückt, zwei Wellen, die zweite mit Maximum), bei dem nur gewisse Verschiebungen bei den Spannungswerten zu beobachten sind. Daraus schließen Mohr und Wellm, daß solche Präparate nicht rein sind und gerade polarographisch schnell auf ihre Reinheit geprüft werden können. Sie machen auf die Möglichkeit aufmerksam, daß sich Albumin polarographisch anders verhält, wenn es erhitzt worden ist. In einem Parallelversuch mit genuinem Albumin zeigte das Polarogramm die zwei Stufen und beide Maxima, von denen das erste (Abscheidung des Kobalts) durch den Zusatz des Albumins unverändert geblieben war. Von Milchlösungen, die auf dem üblichen Wege von Eiweiß befreit worden sind, muß man die 10fache Menge

¹⁾ Milchwirtsch. Forsch. 18, 123 (1936). — ²⁾ Collect. Trav. chim. Tchecoslovaquie 5, 112 (1933); vgl. diese Ztschrft. 96, 207 (1934). — ³⁾ Nach F. Kieferle und J. Gloetzel, Milchwirtsch. Forsch. 11, 62 (1930).

anwenden, um den darin gebliebenen Rest an Eiweißstoffen nachzuweisen. Man kann also die Eiweißabscheidung und Verteilung zwischen Niederschlag und Flüssigkeit polarographisch überwachen. Das ist an der Untersuchung von Labmolke, gewöhnlicher saurer Molke und von saurer Molke gezeigt, die zum Sieden erhitzt und durch einen Heißdampftrichter filtriert ist. Wie Albumin geben auch verschiedene Caseinpräparate Polarogramme, die voneinander etwas abweichen. Das führen die Verfasser darauf zurück, daß Casein beim Fällen mit Säure in mehrere Fraktionen zerlegt wird.

H. Hölemann.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner.

Glas. Über Gaseinschlüsse in Gläsern in Form von Blasen und ihre qualitative Bestimmung berichtet H. Schilling¹⁾. Um die Art der darin eingeschlossenen Gase erkennen zu können, werden die fehlerhaften Gegenstände unter ausgekochtem destillierten Wasser zerkleinert, die aufsteigenden Gasblasen in einem mit einem Trichter luftdicht verschlossenen graduierten Reagensglas gesammelt und nach bekannten analytischen Methoden auf ihren Gehalt an Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd geprüft. Zur Prüfung auf etwa vorhandene schweflige Säure wird das als Sperrflüssigkeit dienende Wasser mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und die Lösung nach Ansäuern mit Salzsäure auf Schwefelsäuregehalt geprüft. Die Art der Gaszusammensetzung ergibt Hinweise für die bei dem Schmelzvorgang des Glases vorgekommenen Fehler.

Eine neue Methode zur Prüfung der relativen Dauerhaftigkeit von optischem Glas ist im U. S. Bureau of Standards²⁾ ausgearbeitet worden. Sie beruht darauf, daß die Einwirkung von Säure oder von Alkali auf das Glas interferometrisch gemessen wird. Zu diesem Zweck werden Versuchsplättchen zum Teil in derartige Lösungen eingetaucht, die mit Mineralöl abgedeckt sind. Anschließend werden die Plättchen mit dem Pulfrichgerät geprüft, und dabei wird die Verschiebung der Linien gemessen. Bei der Prüfung von drei optischen Gläsern ergab es sich, daß der Angriff der Säure bzw. des Alkalis bei gleichbleibender Temperatur proportional der Zeit ist; in dem Temperaturbereich von 30—80° verdoppelt sich die Einwirkung für gleichbleibende Zeiten bei je 10° Temperaturerhöhung.

Nach der von O. Hahn³⁾ modifizierten Emanationsmethode haben M. N. Rostowa und W. G. Woano⁴⁾ die chemische Widerstandsfähigkeit eines Baritkronglases geprüft. Es ergab sich, daß die Behandlung der feingepulverten Glasprobe mit Wasserdampf bereits nach 5 Tagen

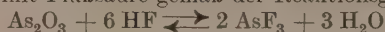
¹⁾ Chem. Ztg. 60, 149 (1936). — ²⁾ Journ. Franklin Inst. 220, 498 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 841 (1936). — ³⁾ Naturwissenschaften 17, 295 (1929); vgl. auch diese Ztschrift. 87, 203 (1932). — ⁴⁾ Trav. Inst. Etat Radium (russ.) 2, 135 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 2804 (1936).

im Effekt erkennbar ist. Bei der Einwirkung von Salzsäure wird die Streuung im Elektroskop auf etwa das 50fache erhöht.

Zu der Mitteilung von E. Berger, W. Geffcken und K. v. Stöber¹⁾ über die Größe der Glasgrießoberfläche hat M. Heckter²⁾ festgestellt, daß viele der früheren Einwendungen der erstgenannten Verfasser gegen die Emaniermethode als Verfahren zur Bestimmung der Oberfläche von Glasgrieß fallen gelassen worden sind. Entgegen den noch bestehenden Bedenken wird durch Versuche nachgewiesen, daß Verluste von Emanation durch Eindringen in das Glas nicht eintreten und daß ebenso Emanation an Glas nicht adsorbiert wird. Das von M. Heckter angewendete Verfahren zur Herstellung von Glasgrieß bietet jedoch keine sichere Gewähr für die Erlangung von Oberflächen definierter Größe. Im Anschluß daran bestätigen E. Berger, W. Geffcken und K. v. Stöber²⁾, daß Einwände gegen die Emaniermethode als solche nicht mehr erhoben werden. Sie sind ferner der Ansicht, daß es möglich ist, nach dem von ihnen angegebenen Verfahren definierte Glasgrießoberflächen herzustellen. In einem Schlußwort wird dies von M. Heckter²⁾ begrüßt, da hierdurch mit der Emaniermethode auch geringe Veränderungen an Glasoberflächen verfolgt werden können.

Für die Bestimmung des Eisen- und Titangehaltes in Fensterglas haben Gantois, Lejeune, Noël und Scohy³⁾ folgende Methoden angewendet. Für die Eisenbestimmung wird das Glas mit Kaliumbisulfat aufgeschlossen und im wäßrigen Auszug der Schmelze entweder nach genauer Neutralisation mit Ammoniak und Zugabe von 8%iger Essigsäure das Eisen mit Nitroso- β -naphthol ausgefällt oder titrimetrisch mit Kaliumpermanganat- oder Kaliumbichromatlösung oder auch colorimetrisch bestimmt. Der Titangehalt wird ermittelt entweder aus der Differenz $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder auf colorimetrischem Wege. Im letzteren Fall wird die Glasprobe 2mal mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand wird mit einem Gemisch von 10 *ccm* konz. Salzsäure und 20 *ccm* Wasser aufgenommen, durch Zugabe weniger Tropfen Salpetersäure oxydiert, aufgeköcht und mit Ammoniak gefällt. Der gebildete Niederschlag wird abfiltriert, in wenig warmer 5%iger Schwefelsäure aufgelöst und die Lösung auf 100 *ccm* aufgefüllt; 20 *ccm* werden als Teilprobe entnommen, und darin wird der Titangehalt nach Zugabe von 3%iger Wasserstoffsuperoxyd-Lösung colorimetrisch bestimmt.

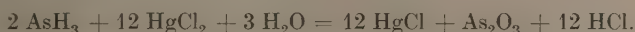
Bei der Bestimmung des Eisengehaltes in Glas durch Titration des zweiwertigen Eisens mit Permanganat wirkt das in gewöhnlichen Glassorten zumeist enthaltene Arsen störend. S. Shinkai und K. Takahashi⁴⁾ haben daher vorgeschlagen, das Arsen durch Aufschluß des Glases mit Flußsäure gemäß der Reaktionsgleichung



¹⁾ Glastechn. Ber. **13**, 301 (1935). — ²⁾ Glastechn. Ber. **13**, 429 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 1940 (1936). — ³⁾ Bull. Soc. chim. Belg. **43**, 545 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3691 (1935). — ⁴⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. Japan [Suppl.] **38**, 133 B (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 3725 (1936).

zu vertreiben. Die Umkehrbarkeit der Reaktion erfordert ein Durchleiten eines Stromes von Kohlendioxyd durch die auf 120—130° erhitzte Lösung.

Für die Bestimmung des Arsengehaltes in Gläsern arbeitet man nach einem Vorschlag von W. Geilmann und O. Meyer-Hoissen¹⁾ zweckmäßig wie folgt: Die etwa 0,05—10 mg Arsen enthaltende feingepulverte Glasprobe wird in einem Nickel- oder Silbertiegel mit Ätznatron unter Zugabe von etwas Natriumsuperoxyd aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser aufgenommen, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, das fünfwertige Arsen durch Natriumsulfit zu Arsenwasserstoff reduziert und dieser in 5%iger Sublimatlösung absorbiert, wobei er zu Arsentrioxyd oxydiert wird:



Das gebildete Quecksilberchlorür wird abfiltriert, bei 110° getrocknet und gewogen. Durch Multiplikation des Gewichtes mit 0,07017 erhält man die Arsenmenge als As_2O_3 . Zur Kontrolle kann ferner im Filtrat das Arsentrioxyd jodometrisch bestimmt werden. Für Mengen unter 0,05 mg Arsen wird die Bestimmung colorimetrisch mit Quecksilberchlorid-Reagenspapier durchgeführt.

Für die Bestimmung des freien Alkalis im Glas hat L. F. Gabel²⁾ folgende Methode empfohlen: Frisch destilliertes Wasser wird auf etwa $\frac{1}{3}$ seines Ausgangsvolumens eingengt, worauf sein p_{H} -Wert nach Abkühlen etwa 5,6 betragen soll; dieser wird genau festgestellt. Die zu prüfende Ampulle oder Flasche wird mit dem Wasser gefüllt, verschlossen, 16 Stdn. lang im Wasserbad auf 80—90° erwärmt und daraufhin die Änderung des p_{H} -Wertes gemessen. Dieser soll bei Ampullen je nach der Güte des Glases um 0,82—1,26, bei Flaschen um 1,28—2,1 Einheiten ansteigen. Bei Verwendung von neutralem destilliertem Wasser ist der Anstieg des p_{H} -Wertes um etwa 40% geringer und damit wesentlich weniger scharf erkennbar.

H. Brückner.

Email. Für die Vereinheitlichung der Prüfung der Säurebeständigkeit von Email hat W. Dawidl³⁾ die Vorteile des „Plättchen-“ bzw. des „Stabverfahrens“ erörtert. Ferner wird darauf hingewiesen, daß es notwendig ist, die Säurebehandlung 2mal durchzuführen, da bei der Wiederholung der Behandlung die gelöste Menge abnimmt. Daraus ergibt sich, daß durch die erste Behandlung eine Schutzwirkung ausgeübt wird.

Für die Beurteilung von Emaillierton hat Vielhaber⁴⁾ die Bedeutung der sogenannten Absetzproben besprochen, aus denen man auf die Schwebefähigkeit des Tones schließen kann. Es zeigte sich bei praktischen Versuchen, daß ein Ton eine um so größere Tragfähigkeit für Emails hat, je geringer die Tonmenge ist, bei der er in der Aufschlammung

¹⁾ Glastechn. Ber. 13, 420 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 2804 (1936). — ²⁾ Journ. Americ. pharm. Assoc. 23, 1174 (1934); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 3146 (1935). — ³⁾ Keram. Rdsch. 43, 522 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 841 (1936). — ⁴⁾ Emailwaren-Ind. 12, 273 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 841 (1936).

in der Schwebe bleibt. Für den Ton von Vallendar wird dieser Punkt bei 46,04% unabhängig von der zugegebenen Wassermenge erreicht. Nach einer weiteren Mitteilung des gleichen Verfassers¹⁾ ist die Durchführung der Absetzprobe allgemein für die Beurteilung von Ton wertvoll.

H. Brückner.

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

W. Dehio. H. Hölemann.

Alkaloidhaltige Arzneimittel. Bei der Wertbestimmung von Heilmitteln, welche atropinartige Stoffe enthalten, hat P. Pulewka²⁾ durch Versuche am Auge der weißen Maus festgestellt, daß die Fehlergrenze sich durch Vermehrung der Versuche herabsetzen läßt. Um die Dosierung solcher Mittel festzusetzen, ist die Bestimmung ihres pharmakologischen Wirkungswertes, bezogen auf einen festen Standard (Atropin oder l-Hyoscyamin), erforderlich.

Zur colorimetrischen Bestimmung von Belladonna-Extrakten in Arzneimittelgemischen haben S. M. Bolotnikow und F. L. Grinberg³⁾ verschiedene vorgeschlagene Methoden nachgeprüft und gefunden, daß die von R. Wasicky⁴⁾ angegebene Methode sich zur colorimetrischen Bestimmung gut eignet. Nach dieser Methode gibt schwefelsaurer p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Belladonna-Extrakt eine genügend beständige rotviolette bis kirschrote Färbung. In der Arbeit wird eine Anleitung zur colorimetrischen Bestimmung von Belladonna-Extrakten der in Äther löslichen und unlöslichen Arzneimittelgemische gegeben.

Zur Gehaltsbestimmung von Aconitum und zur Haltbarkeit seiner Zubereitungen haben G. Baker und D. C. B. Jordan⁵⁾ eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, in der sie über ihre Versuche zur Ausarbeitung eines Gehaltsbestimmungsverfahrens für Aconitzubereitungen berichten. Ebenso werden in der Arbeit die besten Darstellungsmethoden von Benzoylaconin und Aconin mitgeteilt. Bei den Versuchen fanden die Verfasser folgende Eigenschaften des Aconitins, Benzoylaconins und Aconins, die zur Trennung dieser Stoffe geeignet erscheinen: Alle drei werden von den meisten Alkaloidfällungsmitteln gefällt; Natriumbicarbonatlösung oder teilweise mit Chlorammonium gesättigte Ammoniakflüssigkeit fällen Aconitin und Benzoylaconin. Aconin dagegen läßt sich von Aconitin und Benzoylaconin leicht trennen durch seine Unlöslichkeit in Äther in Gegenwart von Wasser.

Zur Gehaltsbestimmung versetzt man 10 ccm Fluidextrakt oder 100 ccm Tinktur mit 1 ccm 10%iger Schwefelsäure, vertreibt den Alkohol

¹⁾ Emailwaren-Ind. **12**, 281 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 841 (1936). — ²⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **180**, 119 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 1762 (1936). — ³⁾ Ukrain. pharm. Journ. (russ.) **9**, 17 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3146 (1936). — ⁴⁾ Diese Ztschrift. **54**, 393 (1915). — ⁵⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 291 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2167 (1936).

auf dem Wasserbad, setzt zum Rückstand 20 *ccm* Wasser hinzu und filtriert. Das Filter wäscht man zuerst mit reinem und dann mit angesäuertem Wasser nach, schüttelt das Filtrat mit 20 *ccm* Äther aus und verwirft diese. Dann macht man die wäßrige Flüssigkeit mit Ammoniak schwach lackmusalkalisch, schüttelt sie bis zur völligen Erschöpfung mit Äther aus und versetzt die abgetrennte ätherische Lösung mit 10 *ccm* 0,01 n-Säure. Nach Vertreibung des Äthers kühlt man ab und titriert gegen Methylrot mit 0,01 n-Lauge. Die verbrauchten Kubikzentimeter 0,01 n-Säure, multipliziert mit 6,45, ergeben den Gehalt an Gesamtalkaloiden in Milligramm, berechnet als Aconitin (z). Die jetzt neutrale Lösung gibt man in einen Scheidetrichter zu 50 *ccm* einer Mischung von 0,0159 n-Ammoniak- und 0,75 n-Ammoniumchloridlösung, schüttelt alles 4mal mit je 25 *ccm* Äther etwa 10 Min. lang aus und behandelt die abgetrennten ätherischen Lösungen wie oben. Die jetzt verbrauchten Kubikzentimeter 0,01 n-Säure werden mit y bezeichnet. Die Berechnung ist folgende: $7,236 \times y - 0,1106 \times z = \text{mg Aconitin in der Einwage.}$

Zur Gehaltsbestimmung von Lobeliakraut hat W. A. N. Markwell¹⁾ an ein und derselben Probe verschiedene Verfahren nachgeprüft und auch ganz verschiedene Werte gefunden. Daraufhin hat Markwell ein Verfahren ausgearbeitet, welches zuverlässigere Werte gibt. In einem länglichen, birnenförmigen Scheidetrichter mischt man 10 g Drogenpulver und 10 g ausgeglühten Sand, gibt in das Abflußrohr einen Wattebausch und schüttelt mit 75 *ccm* einer Mischung aus 4 Vol. Äther und 1 Vol. 95%igem Alkohol; man läßt 15 Min. stehen und schüttelt nun mit 5 *ccm* 10%iger Ammoniakflüssigkeit 1 Stde. lang. Dann perkoliert man unter schwachem positiven Druck in einen zweiten Scheidetrichter mit 25 *ccm* des obigen Äther-Alkohol-Gemisches und zuletzt erschöpfend mit Äther, bis man mit Kaliumquecksilberjodid keine Reaktion mehr erhält. Das Perkolat schüttelt man in einzelnen Portionen 6mal mit 0,5 n-Schwefelsäure aus, vereinigt die sauren Lösungen, die man dann wieder erst mit 10 *ccm*, dann mit 5 und nochmals 5 *ccm* Chloroform ausschüttelt. In einem anderen Scheidetrichter schüttelt man nochmals jede Chloroformportion mit 20 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure aus, alkalisiert die vereinigten sauren Flüssigkeiten mit Ammoniak und schüttelt sie hierauf mit mehreren Portionen Chloroform aus. Die vereinigten Chloroformlösungen wäscht man mit einigen Kubikzentimetern Wasser, filtriert das Chloroform nach dem Abtrennen, destilliert bis auf 2 *ccm* ab, setzt 2 *ccm* absoluten Alkohol hinzu und dampft im Luftstrom auf dem Dampfbad ein. Zur Vermeidung der Hydrolyse des Lobelins beim nachfolgenden Erhitzen wiederholt man die Behandlung mit 2 *ccm* absolutem Alkohol noch 2mal. Dann trocknet man 1 Stde. bei 80°, löst den Rückstand in 10 *ccm* 0,02 n-Schwefelsäure und titriert die Lösung mit 0,02 n-Natriumboratlösung gegen Methylrot. 1 *ccm* der 0,02 n-Schwefelsäure entspricht dabei 0,00674 g Alkaloid als Lobelin. Wenn auch das Lobelinsulfat wasserlöslich ist, so darf die Schwefelsäure doch nicht durch Salzsäure ersetzt

¹⁾ Pharmaceutical Journ. 136, 617 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3568 (1936).

werden, da sonst das Hydrochlorid der wäßrigen Lösung durch Chloroform entzogen wird.

Zur colorimetrischen quantitativen und Molekulargewichtsbestimmung von Digitalis-Stoffen hat W. Neumann¹⁾ die von W. A. Jacobs²⁾ herangezogene Farbreaktion mit Pikrinsäure näher untersucht. Ein Vergleich mit 0,344%iger Kaliumbichromatlösung macht bei Colorimetern mit veränderlicher Schichtdicke Schwierigkeiten, da das Absorptionsvermögen der Bichromatlösung von 470—570 μ stärker abnimmt als das der Pikratlösung mit Digitalisstoffen. Diese Schwierigkeit fällt beim Pulfrichphotometer fort. Nach Feststellung der erforderlichen Zeit und Temperatur zur Erreichung des Farbtiefenmaximums und nach Feststellung der Extinktionsmaxima wurde ein Bestimmungsverfahren ausgearbeitet. Danach mischt man 190 *ccm* 1%iger Pikrinsäurelösung (p. a. Kahlbaum) mit 10 *ccm* 10%iger Natronlauge (diese Lösung ist einige Wochen haltbar) und versetzt 10 *ccm* dieser Mischung mit 10 *ccm* der Probe. Als Kontroll-Lösung dient eine Mischung von 10 *ccm* der Pikratlösung mit 10 *ccm* Wasser oder verdünntem Alkohol. Die Extinktion bestimmt man am besten in 20 *mm*-Küvetten mit Filter S 50 bei 20°, und zwar die erste Bestimmungsreihe 10 Min. und die letzte (von 3—4) 20 Min. nach dem Ansatz. In der Arbeit werden die entsprechenden Eichkurven für andere Küvettenlängen gegeben. Die Genauigkeit der Methode beträgt 1—2%. Da zahlreiche Glucoside und ihre Genine, Derivate und Abbauprodukte eine Übereinstimmung zwischen ihrem Extinktionsmaximum und der Molekularkonzentration zeigen, läßt sich diese Methode nicht nur zur Bestimmung des Molekulargewichts mit sehr geringen Substanzmengen, sondern auch zur Bestimmung anderer Stoffe verwenden. Hinsichtlich der weiteren Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Zur Charakterisierung von Digitoxin, Strophantin K. Quabain und deutschem Digitalin verwendet J. A. Sanchez³⁾ drei Reagenzien: Vanillin-Salzsäure, Dimethylaminobenzaldehyd in alkoholisch schwefelsaurer Lösung und Bromwasser + konz. Schwefelsäure.

W. Dehio.

Untersuchung verschiedener pharmazeutischer Stoffe. Calciumgluconat. Zur Identitäts- und Reinheitsprüfung von gluconsaurem Calcium, bei dessen Herstellung auf chemischem oder biologischem Wege oft unerwünschte Nebenreaktionen eintreten, geben S. Hermann und P. Neuschul⁴⁾ genauere Vorschriften an. Zu den Identitätsreaktionen gehört der Nachweis des Calciums durch Fällung als Oxalat sowie der Nachweis der Gluconsäure nach Emil Fischer und F. Passmore⁵⁾ durch deren Fällung als Phenylhydrazid, dessen Krystalle nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und der Reinigung mit Tierkohle bei 100°

¹⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **240**, 241 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3822 (1936). — ²⁾ Physiol. Rev. **13**, 222 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 1035 (1933). — ³⁾ Journ. Pharm. Chim. [8] **24**, 549 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2404 (1937). — ⁴⁾ Chem. Ztg. **60**, 1036 (1936). —

⁵⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **22**, 2728 (1889).

getrocknet einen Schmelzpunkt von 198—200° C haben sollen. Die spezifische Drehung des wasserfreien Salzes soll + 6,5° betragen. Zur Reinheitsprüfung dient eine 5%ige wäßrige Lösung, die lackmusneutral und frei von Calciumoxalat, Schwermetallen, Eisensalzen, Sulfaten, Chloriden, reduzierenden Stoffen, Ketogluconsäure, Glucuronsäure und Pentosen sein soll. Auf die letzteren drei Substanzen prüft man in salzsaurer Lösung mit Orcin, wobei keine Veränderung, besonders keine blaugrüne Färbung auftreten darf. Ebenso soll das Präparat auch frei sein von Citronensäure (Prüfung nach Denigès), Weinsäure, Zuckersäure und Milchsäure. 0,1 g der festen Substanz soll, mit 5 ccm konz. Schwefelsäure gemischt, weder selbst gefärbt werden noch die Säure färben. Vor allem ist die Abwesenheit von Calciumoxalat, Schwermetallen, Citronensäure und Weinsäure wichtig. Zur quantitativen Bestimmung empfehlen die Verfasser die Bestimmung des Calciums in der Asche, von dem im wasserfreien Salz 9,31% und in Präparaten mit 1 Mol. Krystallwasser 8,94% enthalten sind. Die Bestimmung der spezifischen Drehung gibt schon Aufschluß darüber, ob ein krystallwasserfreies Salz vorliegt oder nicht.

V. Lucas¹⁾ schlägt als Bestimmungsmethoden die Bestimmung der Gluconsäure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und nachfolgender Titration mit Kaliumpermanganat sowie die titrimetrische Bestimmung des Calciums mit Salzsäure nach starkem Glühen des Präparates, die direkte Wägung des Calciumoxyds oder dessen Überführung in Calciumsulfat und Wägung des letzteren vor.

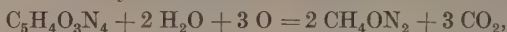
Eine Vorschrift zur Herstellung von Calciumgluconat-Ampullen bringt L. Bracaloni²⁾. Danach sterilisiert man die heiß hergestellte Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. bei 112°, filtriert durch Glassinterfilter, füllt sie in Ampullen und sterilisiert die geschlossenen Ampullen nochmals $\frac{1}{2}$ Stde. bei 112°. Trotz der doppelten Sterilisation soll keine Zersetzung stattfinden, doch bestimmte Bracaloni nur das Calcium in dem Ampulleninhalt als Sulfat nach dem Eindampfen und Glühen mit Schwefelsäure.

Zum Nachweis einer Verfälschung von Baldrianwurzel mit Zichorie (*Cichorium Intybus*) läßt F. Berger³⁾ 5 g der Droge mit 15—20 ccm Wasser $\frac{1}{4}$ Stde. quellen und behandelt nach dem Abgießen des Wassers noch 5 Min. mit überschüssiger Jod-Jodkaliumlösung; die Schnittflächen der Baldrianwurzel werden dabei durch die Stärke blau bis schwarz gefärbt, während die Zichorienwurzel weiß bleibt. Zur Wertbestimmung von Baldrianpräparaten konnten M. Kochmann und H. Kunz⁴⁾ durch Versuche am Frosch feststellen, daß Macerate der Baldrianwurzel lähmend auf das Großhirn wirken, während Infusa das Mittelhirn lähmen. Alkoholische Extrakte vereinigen beide Wirkungen. Durch weitere Versuche an weißen Mäusen und an Kaninchen

¹⁾ Bol. Assoc. brasil. Farm. 17, 10 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 2167 (1936). — ²⁾ Boll. Chim.-Farm. 75, 583 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2635 (1937). — ³⁾ Pharm. Monatsh. 17, 51 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 654 (1936). — ⁴⁾ Arch. f. exp. Path. u. Pharm. 181, 421 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3323 (1936).

konnte eine Methode zur therapeutischen Wertbestimmung von Baldrianpräparaten ausgearbeitet werden, die auf der Aufhebung der erregenden Wirkung des Coffeins beruht. Danach bezeichnen die Verfasser die Menge eines Baldrianpräparates mit 100 Einheiten, die die durch subcutane Injektion von 18 mg Coffein je Kilogramm Kaninchen verursachte Erregung vollständig aufhebt.

Einen Weg zur indirekten jodometrischen Bestimmung der Harnsäure durch deren Oxydation mit Kaliumbichromat geben A. Lévêque und J. Moulin¹⁾ an. Eine Mischung von je 1 Raumteil 1%iger Kaliumbichromatlösung und Schwefelsäure mit 5 Raumteilen gesättigter Kaliumsulfatlösung bleibt auch bei längerem Erhitzen stabil, oxydiert aber Harnsäure vollständig, wenn ein genügender Überschuß an Bichromat vorhanden ist. Die Oxydation verläuft dabei nach der Formel:



was die Verfasser durch Nachweis und Bestimmung des Harnstoffs und der Kohlensäure im Reaktionsprodukt beweisen. Bei der jodometrischen Rücktitration des Bichromats entspricht 1 Mol. Harnsäure 6 Atomen Jod. Da bei der direkten Oxydation mit Jod 1 Mol. Harnsäure nur 2 Atomen Jod entspricht, so ist die Chromsäureoxydation als 3mal genauer anzusehen.

Berberin als mikrochemisches Reagens verwendet C. van Zijp²⁾. Es wurden dabei brauchbare Krystallreaktionen mit Harnsäure, Theocin, Phenyl-Chinolin-Carbonsäure, verschiedenen Barbitursäurederivaten, Salicylsäure, o-Benzoesäuresulfinid-Natrium, Fumarsäure und Mekonsäure erhalten, während Theobromin, Cystin, Tyrosin, Leucin, Cotoin, Harnstoff, Diäthyl- und N-Methylcyclohexenylmethylbarbitursäure, Acetylsalicylsäure, Anissäure, Zimtsäure und Bernstein-säure unbrauchbare Reaktionen gaben. Zum Nachweis des Berberins in Hydrastis-Extrakten empfiehlt van Zijp die Anwendung von 4 n-Salzsäure an Stelle von Salpetersäure, da die Reaktion dann empfindlicher ist.

Zur Wertbestimmung von sterilisiertem und nichtsterilisiertem Traganth führt R. Kleinert³⁾ aus, daß die Forderung des Ungarischen Arzneibuchs und des DAB VI, Traganth dürfe nicht über 50° erhitzt werden, richtig ist, da bei stärkerer Erhitzung (2 Std. auf 110°) dessen Viscosität mehr leidet als durch mehrjähriges Lagern.

Zur Bestimmung des Alkohols in Tinkturen haben K. Bambach und T. H. Rider⁴⁾ die Verfahren der USP X und XI nachgeprüft und beide Verfahren, von denen das zweite in einigen Punkten besser ist, zeitraubend und ungenau gefunden. Besonders in Gegenwart anderer flüchtiger Stoffe sind sie zu ungenau. Die Verfasser schlagen

¹⁾ Bull. Sci. pharmacol. **43**, 213 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3145 (1936). — ²⁾ Pharm. Weekbl. **73**, 764 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3445 (1936). — ³⁾ Pharm. Ztg. **81**, 323 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 336 (1936). — ⁴⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 313 u. 982 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2167 (1936) und **108**, I, 1979 (1937).

daher eine Änderung vor, die dahin geht, daß die Destillation in Gegenwart von Heptan (Siedepunkt 90—100°) vorgenommen wird. Das durch vorgelegtes Heptan von ätherischen Ölen usw. befreite Destillat wird in einem mit Rückflußkühler versehenen gradierten, kugelförmig erweiterten weiten Rohr aufgefangen, während das Heptan wieder in den Kolben zurückläuft.

D. Payer¹⁾ gibt eine Schnellmethode zur Bestimmung des Alkohols ohne Destillation an; die praktischste Methode ist seines Erachtens die des DAB VI, die genaueste die Methode nach Schulek. Nach der Methode des Verfassers gibt man 5 g des Präparates in ein in 0,1 ccm eingeteiltes Zentrifugierglas und fügt 0,5 ccm 40%ige Kalilauge hinzu, schüttelt $\frac{1}{2}$ Min. und dann nach Zugabe von 2 g fein gepulvertem Kaliumcarbonat noch 2 Min. Dann zentrifugiert man 1 Min. bei 1500—2000 Touren und liest nach 10 Min. die Kubikzentimeterzahl des oberen, alkoholischen Teils (unterer Meniskus) ab. Die erhaltene Zahl $\times 14,86$ entspricht den Gewichtsprozenten Alkohol im Präparat. Die Abweichungen sollen dabei etwa ± 2 —3% der Theorie betragen.

Bei der quantitativen Bestimmung von Mercurichlorid in Sublimatpastillen hat K. Peták²⁾ die bekannteren Methoden nachgeprüft und dabei die besten Resultate bei der Reduktion mit Natriumarsenit nach dem DAB VI erhalten. Zur besseren Erkennung des Umschlags mit 0,1 n-Jodlösung schlägt Peták vor, 25 ccm Chloroform zuzusetzen; das reduzierte Quecksilber bleibt dabei unter der Chloroformschicht, während die Natriumarsenitlösung über dem Chloroform steht. Im allgemeinen bezeichnet Peták die Blausäuremethode von Kolthoff als die schnellste und beste.

Über das Lignum Guajaci des DAB VI hat H. Kaiser³⁾ zwei Arbeiten veröffentlicht, in denen er darauf hinweist, daß bis vor kurzem vom Großhandel nur Ware des DAB V, also nur Kernholz, geliefert wurde. Der Anteil an Splintholz soll jedoch mindestens 30% betragen, was man dadurch erkennt, daß der Schaum nach der Probe des DAB VI über 1 Stde. bestehen bleibt und die durchgeseichte Flüssigkeit sich bald trübt. Reines Splintholz gibt einen mehrere Stunden bleibenden Schaum und ein Filtrat, das erst beim Erkalten richtig trüb wird. Diese Eigenschaften des Splintholz bezüglich der Schaumbildung bestätigt H. Will⁴⁾, hält aber die Forderung des DAB VI in bezug auf eine bleibende Schaumbildung für unerfüllbar. Harz findet sich nur in der inneren, Saponin dagegen in der äußeren harzfreien Splintzone. Hinsichtlich des Untersinkens in Wasser gibt Will an, daß es nur bei ganzen Stücken eintritt; Bruchstücke der äußeren Splintzone schwimmen dagegen obenauf.

Bei der Bestimmung des Camphers im Campherliniment, einer Lösung von Campher in Baumwollsaamenöl nach der USP X,

¹⁾ Ber. Ung. Pharm. Ges. 13, 43 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2817 (1937). — ²⁾ Casopis Ceskoslov. Lékařnictva 16, 137 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 2407 (1936). — ³⁾ Deutsche Apoth. Ztg. 51, 378 u. 587 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 334 (1936). — ⁴⁾ Deutsche Apoth. Ztg. 51, 588 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 334 (1936).

tritt beim Erhitzen durch Oxydation des Öles eine Gewichtszunahme ein. Zur Vermeidung dieser Oxydation schlägt Ch. F. Poe¹⁾ vor, zu 5 g Liniment 20 mg Pyrogallol, α -Naphthol oder Hydrochinon hinzuzusetzen und die Probe 4 Std. bei 110° in einer 70 mm weiten Porzellan- oder Zinnschale zu erhitzen; Schalen aus Aluminium sind nicht verwendbar. Nach dem Erkalten im Exsiccator kann man durch Wägung den Gewichtsverlust, welcher der Camphermenge entspricht, feststellen.

Um die Bestimmung des Camphers als 2,4-Dinitrophenylhydrazon nach dem Verfahren von C. H. Hampshire und G. R. Page²⁾ auch für synthetischen Campher anzuwenden, schlagen M. M. Janot und M. Mouton³⁾ einige Änderungen des genannten Verfahrens vor. Als Reagens eignet sich eine 1,25%ige Lösung besser als die angegebene 1,5%ige; weiter soll man 0,2 g Campher oder die dieser Menge entsprechende Lösung mit 90%igem Alkohol nur auf ein Volumen von 15 ccm auffüllen, da dann der Niederschlag weniger löslich ist, und statt 75 ccm sollen 85 ccm des Reagenses zugesetzt werden. Nach Zugabe des Reagenses braucht man nur 12 Std. stehen zu lassen und filtriert darauf besser durch einen Schott-Trichter 10 G 4 ab. Den Niederschlag wäscht man 6mal mit 10 ccm Wasser. Bei dieser Arbeitsweise beträgt die Fehlergrenze für reinen Campher 1% und für dessen Lösungen 3%. Der Schmelzpunkt des Dinitrophenylhydrazons von natürlichem Campher beträgt 174°, von synthetischem Campher 164°; er wird aber durch die Gegenwart fremder Aldehyde oder Ketone herabgesetzt.

Zur Capillarlumineszenzanalyse pharmazeutischer Präparate hat W. Karaffa-Korbutt⁴⁾ einige Tinkturen und deren Verdünnungen unter der Quecksilber-Quarzlampe untersucht, doch konnten nur in einigen Fällen Verfälschungen nachgewiesen werden. Wertvollere Dienste leistet die Quecksilber-Quarzlampe bei der Capillaranalyse.

Zur Untersuchung von Orangenblütenwasser hält L. Rosenthaler⁵⁾ die Vorschriften des Schweizer Arzneibuches und der USP für ungenügend. Er empfiehlt folgende Bestimmungen in 50 ccm Flüssigkeit auszuführen: 1. Freie Säure durch Titration gegen Phenolphthalein, 2. den Estergehalt durch $\frac{1}{2}$ stündige Verseifung mit einem Überschuß von 15 ccm 0,1 n-Lauge und 3. das Brombindungsvermögen. Präparate, die alkalische Reaktion besitzen, sind zu verwerfen. Es handelt sich um Kunstprodukte aus Anthranilsäuremethylester. Die Herstellung von Produkten aus Öl und Wasser sollte zugelassen werden.

Zur maßanalytischen Bestimmung von Aluminium und Zink in Arzneimitteln benutzt L. D. Korostischewskaja⁶⁾ die

¹⁾ Journ. Americ. Pharm. Assoc. **25**, 279 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2167 (1936). — ²⁾ Quart. Journ. Pharm. Pharmacol. **7**, 558 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 929 (1935). — ³⁾ Journ. Pharm. Chim. [8] **23**, 547 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4142 (1936). — ⁴⁾ Kron. farmac. **35**, 185 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 4143 (1936). — ⁵⁾ Pharm. Acta Helv. **11**, 111 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3147 (1936). — ⁶⁾ Ukrain. pharm. Journ. (russ.) **9**, 26 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 3145 (1936).

Oxychinolinmethode. Aluminium wird dabei in schwach essigsaurer Lösung und Zink in alkalischer oder schwach essigsaurer Lösung gefällt. Bei Gegenwart beider Elemente fällt man zuerst beide zusammen in schwach essigsaurer Lösung und dann das Zink in einer Parallelprobe in alkalischer Lösung. In der Arbeit werden die erhaltenen Analysenergebnisse mitgeteilt.

Zur Bestimmung der Wirksamkeit pharmazeutischer Amylasen gibt Marguerite van Hauwaert¹⁾ eine Arbeitsweise an. Man verreibt so viel lösliche Stärke (Schering-Kahlbaum) als 37,5 g bei 110° getrockneter Stärke entspricht mit 50 ccm kaltem Wasser, setzt 400 ccm siedendes Wasser hinzu, kocht 1 Min. lang und füllt die Lösung nach dem Erkalten auf 1 l auf. 100 ccm der Stärkelösung versetzt man mit 10 ccm einer Pufferlösung, bestehend aus 99 ccm 1,5 m-Monokaliumphosphatlösung und 1 ccm 1,5 m-Dinatriumphosphatlösung, setzt bei 37° 5 ccm der Amylaselösung, hergestellt durch Auflösen von 0,75 g Diastase in 25 ccm Wasser, hinzu und beläßt die Mischung 2 Stdn. im Thermostaten bei 37°. Nach dieser Zeit ist die Lösung der Stärke in jedem Fall beendet. Man gibt 10 ccm der Lösung in 50 ccm siedende Fehlingsche Lösung, kocht 3 Min. lang und bestimmt wie üblich das ausgeschiedene Kupferoxydul als Oxyd, woraus man den Amylasewert berechnet.

Bei der Titration von Pyridin nach dem Ergänzungsbuch gibt Methylorange keinen deutlichen Farbumschlag. Nach H. Leonhardt und R. Klockmann²⁾ eignet sich dazu besser Methylviolett 6 B in 0,5%iger Lösung in absolutem Alkohol. Von diesem Indikator setzt man 4 Tropfen hinzu und titriert bis zum Umschlag auf Blauviolett.

Bei der Bestimmung von Arrhenal (Dinatrium-methylarsenat) nach dem französischen Kodex wird eine 0,1 n-Silbernitratlösung vorgeschrieben. R. P. Jacquemain und H. Mistroff³⁾ machen darauf aufmerksam, daß die Bestimmung nur richtig ausfällt, wenn die 0,1 n-Silbernitratlösung völlig neutral ist. Enthält diese 0,5 ccm Salpetersäure im Liter, so werden nur 72,15%, bei 1 ccm im Liter nur 49,78% und bei 2 ccm Salpetersäure im Liter nur 19,10% wiedergefunden, da der Silberarsenatniederschlag durch die Säure zersetzt wird.

Prüfung von Desinfektionsmitteln. Zur Prüfung von Desinfektionsmitteln weist G. F. Reddish⁴⁾ darauf hin, daß man nur solche Stämme von *Staphylococcus aureus* verwenden soll, die innerhalb 5 Min. von einer Phenollösung (1:80) noch nicht abgetötet werden, weil man sonst zu falschen Werten gelangt.

Vergleichende Verfahren zur Prüfung von Desinfektionsmitteln haben D. Bartos und J. Buchgraber⁵⁾ ausgearbeitet. Sie sind der Ansicht, daß man zu solchen Versuchen nur Bakterienkulturen ver-

¹⁾ Pharmaceutical Journ. 136, 621 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3567 (1936). — ²⁾ Pharm. Zig. 81, 345 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 335 (1936). — ³⁾ Bull. Sci. pharmacol. 43 (38), 115 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1762 (1936). — ⁴⁾ Soap 12, 109, (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 2568 (1936). — ⁵⁾ Ber. Ung. Pharm. Ges. 12, 425 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 1730 (1937).

wenden darf, die eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen Desinfektionsmittel aufweisen. Diese erreicht man durch mehrfache Nährbodenpassage unter stets gleichen Bedingungen. Außerdem halten die Verfasser die Formalin-Standardmethode für derartige Versuche für geeigneter als die Phenolmethode, da Formalin nicht nur die vegetativen Formen abtötet, sondern auch stärker auf die Dauerformen einwirkt.

In einer längeren Arbeit führen E. Klarmann und V. A. Shternov¹⁾ ihre Beobachtungen über den Phenolkoeffizienten von Typhusbakterien als Index für andere Desinfektionsmittel aus. Bei Verwendung von reinen Alkyl-phenol-Derivaten entspricht deren Desinfektionswert in relativem Maße dem Phenolkoeffizienten in bezug auf Typhusbakterien und andere vegetative pathogene Keime. Das gleiche gilt auch für kresolhaltige Mittel. Bei Teerölemulsionen dagegen besteht keine quantitative Beziehung zwischen der Wirkung auf Typhusbakterien und der auf andere Mikroorganismen. Manche dieser Mittel können gegen Keime mit hohem Phenolkoeffizienten weniger wirksam sein als gegen andere pathogene Keime mit niedrigem Phenolkoeffizienten. Diese Verschiedenheit beruht vorwiegend auf der unbestimmten Zusammensetzung vieler Steinkohlenteer-Desinfektionsmittel und der Verschiedenheit ihres Phenolgehalts. Manche Mittel wieder, die hauptsächlich Naphthalin-Kohlenwasserstoffe enthalten, scheinen eine besonders gute Wirkung gegenüber Typhuskeimen und verwandten Arten auszuüben, sind aber dagegen gegen andere pathogene Keime von sehr geringer oder gar keiner Wirkung. In der Arbeit werden Tabellen über die ausgeführten Versuchsreihen mitgeteilt; die Verfasser halten eingehende Versuche über die Wirkung verschiedener Steinkohlenteer-Desinfektionsmittel für erwünscht.

Nach Versuchen von A. Mossini²⁾ lassen sich Gemische von p-Oxybenzoesäure-methylester bzw. -propylester mit Campher auf ihr thermisches Verhalten hin quantitativ bestimmen. Der eutektische Punkt eines Gemisches von 30% Ester und 70% Campher beträgt 59,9° der eines Gemisches von 40% Ester und 60% Campher 32°. Aus den Trübungsdiagrammen lassen sich die Prozentgehalte der Komponenten leicht bestimmen. Dagegen ergab die fermentative Untersuchung nach der Methode von Mameli, daß die fermentative Wirkung nur vom Gehalt des wirksamen Stoffes abhängt und nicht mit den Eutektiken zusammenfällt.

Als Natriumhypobromitreagens schlägt M. G. Vergez³⁾ eine Mischung vor, um die Unannehmlichkeiten des Arbeitens mit Brom zu vermeiden. Dazu stellt man sich zwei Lösungen her, und zwar die eine aus 36 g Kaliumbromid in 100 ccm Wasser und die andere aus 5 g Kaliumbromat, gelöst in 40 ccm Wasser + 10 ccm Schwefelsäure. Von beiden Lösungen mischt man zum Gebrauch je 4 ccm in einem in kaltes Wasser gestellten Gefäß und setzt in kleinen Teilen 4 ccm Natronlauge

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 369 (1936). — ²⁾ Boll. Chim.-Farm. 75, 493 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 2215 (1937). — ³⁾ Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux 73, 200 (1935).

hinzu, wobei man das Gefäß gut verschließt. Nach dem Erkalten gießt man vom abgeschiedenen Kaliumsulfat ab. Die Reaktion verläuft dabei nach folgender Gleichung:



W. Dehio.

Polarographische Prüfung von Äthyläther. B. A. Gosman¹⁾ hat die Reinheit von Äthyläther auf polarographischem Wege geprüft. Äthyläther darf für narkotische Zwecke keinen Aldehyd und kein Peroxyd enthalten. Äther leitet den Strom praktisch nicht; deshalb werden die zu untersuchenden Proben mit einer 0,01 n-Lösung von Lithiumhydroxyd in Wasser ausgeschüttelt. Reiner Äther, der trocken und vor Licht geschützt aufbewahrt wird, ergibt bei etwa 1,4 Volt eine kleine Welle, während diese bei unreinem Äther viel stärker ausgebildet ist. Außerdem zeigt Äther, der Oxydationsprodukte enthält, eine zweite Stufe bei 1,8 Volt. Weil bei dem erstgenannten Potential Wasserstoffperoxyd an der Quecksilbertropfelektrode reduziert wird, schreibt der Verfasser den ersten Anstieg der Stromstärke einem Vorgang zu, der die Peroxydkomponente betrifft. Der zweite Sprung tritt beim Reduktionspotential des Acetaldehyds auf, das sich am besten in alkalischer Lösung zeigt. Neben diesem Vorteil bietet die angewendete Lithiumhydroxydlösung noch zwei weitere: Das wesentlich negativere Potential, bei dem Lithium entladen wird, und das gute Aufnahmevermögen für die saure Peroxydkomponente. Der polarographische Nachweis ist wesentlich empfindlicher als der chemische. Gosman hat sein Verfahren benutzt, um die Wirksamkeit der verschiedenen Reinigungsmethoden zu prüfen, und hat die besten Werte gefunden, wenn Äther über einer 10%igen Kalilauge 24 Stdn. steht und gelegentlich umgeschüttelt wird. Er hat ferner die Verteilung der Oxydationsprodukte zwischen der Äther- und der Laugenschicht bestimmt und zeigen können, daß der Gehalt an Peroxyd ab- und der an Aldehyd zunimmt, wenn der Äther mit Quecksilber geschüttelt wird. Damit werden die Theorien gestützt, die den Aldehyd aus dem Peroxyd entstehen lassen. Bei der Oxydation mit ozonisiertem Sauerstoff oder an einem rotglühenden Draht tritt Peroxyd als erstes Oxydationsprodukt auf. H. Hölemann.

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

P. Haas.

Pflanzenphysiologisch-chemische und agrikulturchemische Mikromethoden. S. Prát²⁾ prüft die Eignung bekannter Reagenzien für den histochemischen Nachweis von Schwermetallen in den Pflanzen. Blei. Frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser ist ein besseres Fällungsreagens als Alkalisulfidlösung, aber seine Unbeständigkeit bildet einen Nachteil. Eine Lösung von 1 Teil 30%iger Natrium-

¹⁾ Collect. Trav. chim. Tchécoslovaquie 7, 467 (1935). - ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 342 (1936).

sulfidlösung, 1 Teil 30%iger Natronlauge und 1 Teil Glycerin dringt wohl rasch ein, führt aber leicht zum Platzen der Zellkerne. Durch vorhergehende vorsichtige Fixierung mit verdünnter Jodjodkaliumlösung oder Joddampf erzielt man bessere Ergebnisse. Die Sulfidniederschläge sind vor oxydierenden Substanzen zu schützen. Eine Terpentinbehandlung bei der Paraffineinbettung ist zu vermeiden. Die Präparate mit den Niederschlägen müssen binnen 24—48 Stdn. entwässert und eingebettet sein. Kupfer, Kaliumferrocyanid und Benzoinoxim eignen sich nur zum Nachweis größerer Kupfermengen. Für die Fällung als Sulfid gilt das bei Blei Gesagte. Das beste Reagens ist eine 0,5%ige Lösung der Rubeanwasserstoffsäure in 95%igem Alkohol. Die Fällung ermöglicht eine gute Lokalisation und ändert sich auch nach längerem Aufbewahren in Alkohol oder Glycerin nicht. Die Objekte lassen sich sehr gut nach den üblichen Methoden durch Xylol in Paraffin einbetten und schneiden. Beim histochemischen Nickelnachweis mit Dimethylglyoxim ist die ziemlich langsame Krystallisation des Reaktionsproduktes von Nachteil.

Die bekannte Methode der Makro- und Mikrospodogramme¹⁾ ist zum Nachweis der Verteilung einiger Schwermetalle in der Pflanze gut brauchbar. Makrospodogramme: Die getrocknete Pflanze wird auf eine weiß emaillierte Schamotteplatte gelegt; ihre Stengel- und Blattenden werden mit je 1 Tropfen Gipsbrei befestigt. Nach der sehr vorsichtigen Veraschung werden die Gipstropfen entfernt. Zunächst wird die Farbe der Asche geschätzt. Dann wird das Aschenskelett mit verschiedenen Reagenslösungen in 96%igem oder 50%igem Alkohol mittels feiner Pipetten vorsichtig angetupft, ohne daß die Platte selbst naß wird. Sollte ein Überschuß an Reagens vorhanden sein, so wird er mit Alkohol vorsichtig abgespült. Man erhält so „Chromospodogramme“. — Mikrospodogramme: Pflanzenblättchen oder -schnitte werden am besten direkt auf dem Deckglas (auf einem glatten Eisenblech liegend) oder auf einem dünnen Glimmerplättchen verascht und auf diesen Unterlagen weiter so behandelt, wie es soeben für Makrospodogramme angegeben worden ist. Das erhaltene Präparat wird unmittelbar als Deckglas benutzt und nach Trocknen, Betupfen mit Chloroform oder Xylol in Kanadabalsam aufbewahrt. Da in den Gefäßbündeln nach dem Veraschen oft Kohle zurückbleibt, empfiehlt es sich, eine mikroskopische Prüfung der Asche vor der Reaktion auf Kupfer mit Rubeanwasserstoffsäure vorzunehmen, um Verwechslungen mit den dunklen Kupfer-rubeananatniederschlägen zu vermeiden. Nickeldimethylglyoxim und Nickelrubeanat heben sich sehr deutlich ab.

L. H. Rogers und O. E. Gall²⁾ vergleichen zwei Methoden zur Mikro-Zinkbestimmung in Pflanzenmaterial kritisch miteinander, und zwar die jodometrische von P. L. Hibbard³⁾ mit der spektrophographischen von L. H. Rogers⁴⁾. Im Verfahren von Hibbard wird

1) Zahlreiches Schrifttum im Original. — 2) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 42 (1937). — 3) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 423 (1934); vgl. diese Ztschrft. 107, 291, 293 (1936). — 4) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 421 (1935).

die Asche des Pflanzenmaterials mit Salzsäure extrahiert, aus dem Extrakt das Zink als Sulfid gefällt und die salzsaure Lösung des Sulfids zur Trockne eingedampft. Die Lösung des Rückstandes wird in Gegenwart von Phosphatpuffer, Kaliumferricyanid und Kaliumjodid mit Thio-sulfat titriert. Im Verfahren von Rogers werden Proben und Zinkstandards je mit gleichen Mengen einer Tellursäurelösung versetzt, die als „innerer Standard“ dient, da Tellur eine empfindliche Linie bei 2143 Å besitzt. Proben und Standards werden in Bohrungen von Graphitelektroden im Lichtbogen verbrannt und die von ihnen ausgesendete Zinklinie 2138,5 Å wird im Vergleich zum „inneren Standard“ (2143 Å) spektrographiert. In fast allen Fällen, in denen Unterschiede auftreten, liefert die spektrographische Methode die höheren Werte. Die von A. P. Vanselow und B. M. Laurance¹⁾ angegebene modifizierte Kombination der beiden erwähnten Methoden besteht darin, daß die Pflanzenasche in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von wenig Cadmiumsulfat gelöst wird. Cadmium und Zink werden bei einem p_H -Wert ~ 3 gemeinsam als Sulfide gefällt; das Zink wird mit Hilfe der Linie 3345 Å spektrographiert, wobei das Cadmium als „innerer Standard“ wirkt. Würde man nach Vanselow und Laurance arbeiten, aber hierbei nicht die Linie 3345 Å, sondern die Linie 2138,5 Å benutzen, so könnte man bis zu 0,04 Teilen Zink in 1000000 Teilen Probenasche bestimmen. Man findet jedoch bisher mit der weniger empfindlichen direkten Spektrographie der Linie 2138,5 Å (Rogers) das Auslangen. Die vielen Vorteile der rein spektrographischen Methode gehen beim Verfahren von Vanselow und Laurance verloren; obendrein treten die Nachteile der chemischen Methode hinzu. Es erscheint daher auch umgekehrt nicht vorteilhaft, in der chemischen Methode die jodometrische durch eine spektrographische Endbestimmung zu ersetzen.

J. Tischer²⁾ wendet seine mikrocolorimetrische Bestimmung des Kaliums³⁾ auf Pflanzenaschen an. Das Kalium wird unter definierten Bedingungen als Kaliumnatrium-hexanitritokobaltiat gefällt und das im Niederschlag enthaltene Nitrit nach E. Riegler⁴⁾ als Ammoniumsalz der 2-Oxynaphthalin-1-azonaphthalin-4-sulfosäure colorimetrisch bestimmt. Aus dem gefundenen Nitritwert wird die Kaliummenge berechnet. In der neuen Ausführungsform werden auf Grund experimenteller Untersuchungen die Störungen beseitigt, welche durch die in Lösungen von Pflanzenaschen enthaltenen Ionen bedingt werden. Die Standardlösungen werden abweichend von Tischers erster Arbeit folgendermaßen hergestellt: man löst 0,85 g Natriumnitrit Merck p. a. in destilliertem Wasser und füllt auf 2 l auf (Stammlösung). 20 ccm davon werden in angesäuerte, gestellte 0,01 n-Permanganatlösung einlaufen gelassen, deren Überschuß mit 0,01 n-Natriumthiosulfatlösung zurückeritriert wird. Auf Grund dieser Bestimmung wird die Nitritlösung mit soviel destilliertem Wasser verdünnt, daß ihr Gehalt

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 240 (1936). — ²⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 418 (1936). — ³⁾ Biochem. Ztschrift. 238, 148 (1931); vgl. diese Ztschrift. 90, 75, 78 (1932). — ⁴⁾ Diese Ztschrift. 36, 377 (1897).

0,4235 g Natriumnitrit l beträgt. Es empfiehlt sich, die Lösung nach etwa 2 Monaten neu zu stellen. Aus dieser Stammlösung wird die Standardlösung hergestellt, die in 1 *ccm* 5,294 γ Natriumnitrit (entspr. 1 γ Kalium) enthält. Sie ist entweder alle 3 Wochen frisch zu bereiten oder es ist ein Teil davon in vollgefüllter Flasche im Dunkeln kühl aufzubewahren. Die Lösungen des mit Rieglers Reagens hergestellten Azofarbstoffs blassen im Bereich von 6—44 γ Stickstofftrioxyd auch nach 24 Stdn. nicht aus und befolgen selbst dann noch das Beersche Gesetz, wenn sich die Farbtiefen der zu vergleichenden Lösungen wie 1:2 verhalten.

Arbeitsgang: Ungefähr 1 g des getrockneten Pflanzenmaterials wird vorsichtig in einer Platin- oder Quarzschale verascht, die Asche mit Salzsäure aufgenommen und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit heißem destillierten Wasser aufgenommen, das Unlösliche wird abfiltriert und gründlich ausgewaschen. Ist ein Kaliumgehalt von etwa 0,5—1%, 1—3% bzw. 3—8% der Pflanzentrockensubstanz zu erwarten, so ist es zweckmäßig, die erhaltene Lösung auf 100, 200 bzw. 500 *ccm* aufzufüllen. Die eigentliche Bestimmung unterscheidet sich nur in folgenden Punkten von der der ersten Arbeit Tischers: Zur Fällung wird eine Lösung von 2 g des nach J. Tischer (erste Arbeit) bereiteten Natriumkobaltinitrits in 40 *ccm* 5%iger Essigsäure verwendet. Die Fällung wird mit 96%igem Alkohol gewaschen und ihre wäßrige Lösung auf 250 *ccm* aufgefüllt. Davon werden 25 *ccm* zur Nitritbestimmung verwendet. Von der Standardlösung nimmt man 40 *ccm*, entsprechend 10 γ Kalium. Ist das Kalium nur in einzelnen Blättern, Samen oder dgl. zu bestimmen, so löst man die Asche in 10—20 *ccm* destilliertem Wasser. Wenn man in derselben Aschenlösung noch andere Elemente bestimmen soll, so scheidet man die Kieselsäure ab und nimmt den Rückstand mit einigen Kubikzentimetern 2 n-Salzsäure auf. Ist auch der Phosphorgehalt zu bestimmen, so ist es besser, die Asche mit 1—2 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) aufzunehmen. Diese Lösungen sind vor der Kaliumfällung, gegebenenfalls direkt im Fällungsröhrchen, mit absolut kaliumfreier 0,02 n-Natronlauge unter Verwendung von 1 Tropfen 0,3%iger wäßriger m-Nitrophenollösung als Indikator zu neutralisieren. Die Methode eignet sich besonders gut zu Massenanalysen und zur Kaliumbestimmung in geringen Mengen pflanzlicher Substanz, z. B. in einzelnen Pflanzenorganen. Die Ergebnisse stimmen mit denen, die nach der Perchlorat- und Chloroplatinatmethode erhalten werden, gut überein.

N. N. Iwanoff¹⁾ berichtet über die mikrochemische Analyse von Samen ohne Verlust ihrer Keimfähigkeit, wie sie von ihm und seinen Mitarbeitern zum Zwecke der Pflanzenzucht verwendet wird.

1. Feststellung alkaloidfreier Lupinenformen. Als Reagens wird eine Lösung von 20 g Kaliumjodid und 13 g Jod im Liter verwendet, die mit Wasser verdünnt wird, bis sie „die Farbe von Portwein“ erhält.

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 243 (1936).

Bei der Prüfung mit Alkaloidlösungen zeigt sich noch bei einer Verdünnung von 0,005% ein rotbrauner Niederschlag. Ausführung: Ein kleiner Teil eines Samens wird entnommen, ohne den Keim zu verletzen, am besten so, daß die Schale des trockenen Samens mit einer Nadel aufgeschlitzt und eine geringe Gewebemenge auf das Objektglas geschabt wird. Das Material wird mit einem Glasstäbchen zerdrückt und mit 2 Tropfen Reagens versetzt. Bei Anwesenheit von Alkaloid entsteht sofort ein rotbrauner Niederschlag, der gegen eine weiße Unterlage betrachtet wird im Vergleich mit 2 Reagentropfen auf einem Uhrglas oder Objektträger. Die Probe auf Alkaloidgehalt kann auch an den Würzeln der Keimlinge oder an den Blättern von *Lupinus* ausgeführt werden. Chlorophyll stört nicht. Die Verteilung des Alkaloids im Gewebe wird wie folgt festgestellt: Aus den in Wasser eingeweichten Pflanzenteilen werden Schnitte angefertigt: ein solcher wird auf einem Objektträger mit 1—2 Tropfen Reagens versetzt. Ein Alkaloidderivat verrät sich unter dem Mikroskop durch rötliche Körnchen, die meist an der Peripherie der Zellen liegen. Bei der Samenauslese scheidet man zunächst die makroskopisch lebhaft reagierenden Samen aus und prüft die schwach reagierenden mikroskopisch.

2. Ölbestimmung in Samenteilern. A. I. Ermakow bestimmt den Ölgehalt a) von ganzen Samen, b) von Samenteilern. Das Verfahren besteht aus einer Ätherextraktion eigener Ausführungsart und aus nachfolgender Oxydation des Abdampfrückstandes mit Chromsäure-Silberbichromat (Prinzip von M. Nicloux). Die Oxydation stellt eine Weiterentwicklung von bekannten, für tierisches Material ausgearbeiteten Methoden japanischer Verfasser¹⁾ dar. Ausführung: Samen oder Samentile (2—20 mg) werden 2,5 Stdn. bei 100—105° getrocknet. Je ein Schnitt wird, ohne daß er gedrückt wird, in ein Filtrierpapier eingewickelt, im Wägegläschen getrocknet und auf der Mikrowaage auf 0,01 mg genau gewogen. Die Schnitte werden zwischen „besonderen kleinen Reibern“ (so im Original!) zerrieben, die samt dem Material in die Extraktionsapparate gebracht werden; man extrahiert mit 5 × 4 ccm Äther, davon das erstemal 1,5 Stdn., sonst je 30 Min. Die Extrakte werden in einem 25 ccm-Kolben gesammelt. 3 Proben von je 5 ccm werden in Erlenmeyerkolben gebracht; der Äther wird bei höchstens 60° abgedampft. Nach Zusatz von je 2—4 ccm eines Gemisches von konz. Schwefelsäure (Teile nicht angegeben) mit 1 Teil Kalium- und 4 Teilen Silberbichromat stellt man die Kölbchen auf 1—1½ Stdn. in einen Thermostaten von 105—110°, versetzt die erkalteten Endflüssigkeiten mit je 20 ccm Wasser und nach Abkühlen mit je 5 ccm 10%iger Kaliumjodidlösung. Das frei gemachte Jod wird mit 0,1 n-Thiosulfatlösung aus einer Mikrobürette titriert. Die Methode wird auf die Ölbestimmung in einzelnen Samen von *Arachis hypogaea* und Sonnenblumen angewendet. Ferner werden Schnitte von Sonnenblumenkernen untersucht. Entnimmt man sie dem zum Keim diametral gelegenen Ende,

¹⁾ S. Katsura und J. Hatakeyama; R. Iwatsuru, M. Morimoto und M. Tamura, vgl. diese Ztschrft. 87, 69, 72 (1932).

so bleibt die Keimfähigkeit erhalten. Einzelne Flachssamen lassen sich gleichfalls wie oben analysieren. Man nimmt hierbei von zwei aus demselben Fach der Samenkapsel stammenden Samen den einen zur Analyse, den anderen zur Aussaat.

3. Die Proteinbestimmung in Samenteilchen wird von M. I. Knjaginitschew in Erbsen, Bohnen usw. wie folgt ausgeführt: Die Samen werden über Nacht bei 30—35° getrocknet, wobei an der Stelle, wo die Probe entnommen werden soll, ein kleiner Teil der Schale mit einer Lanzette abgelöst wird. Darauf wird, ohne den Keim zu verletzen, eine Probe mit einer Zahnbohrmaschine kegelförmig herausgebohrt. Man gewinnt für eine Einzelanalyse 10—12 mg, für eine Doppelbestimmung 20—25 mg Bohrmehl. Die Bestimmung des Stickstoffs (Protein — Stickstoff $\times 6,25$) erfolgt nach der Hypobromitmethode mit jodometrischer Titration des unverbrauchten Natriumhypobromits. Man läßt die Samen zuerst auf feuchtem Filtrierpapier keimen und setzt sie erst dann ein.

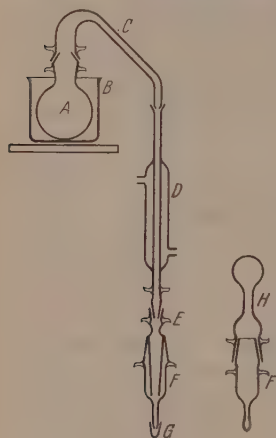


Abb. 45.

Die gravimetrische Mikrobestimmung von Acetoin und Diacetyl von R. Kunze¹⁾ besteht aus folgenden Stufen: Vorsichtige Oxydation des Acetoin zu Diacetyl mit EisenIII-chlorid in essigsaurer Lösung ($p_H = 4-5$); Destillation des Diacetyls; Umwandlung des Diacetyls in das Dioxim durch Hydroxylaminchlorhydrat; Umsetzung des Dimethylglyoxims mit Nickelchlorid zum Nickeldimethylglyoxim in einer Lösung, die auf neutrale bis schwach alkalische Reaktion gepuffert ist. Die Fällung wird auf einem Filterschälchen von J. Donau gesammelt und gewogen. Das Verfahren dient vor allem zur Serienbe-

stimmung bei gärungschemischen Untersuchungen. Die Schliff-Apparatur²⁾ (Abb. 45) besteht aus folgenden Teilen: Der Oxydationskolben A taucht in ein Glycerinbad B und ist durch das Ableitungsrohr C mit dem Kühler D verbunden. Auf dessen unteres Ende paßt das Ansatzrohr E. Das Vorlagegefäß F mit Schliff G am Boden stellt ein vergrößertes Donausches Fällungsröhrchen dar. Es werden ferner die Platinfilterschälchen und die Filtriervorrichtung nach Donau verwendet. Reagenzien: 1. 40%ige Hydroxylaminchlorhydratlösung. 2. 20%ige NickelII-chloridlösung. 3. 40%ige Natriumacetatlösung. 4. 20%ige EisenIII-chloridlösung. 5. 0,5 n-Essigsäure. Die unten angegebenen Reagenzienmengen beziehen sich auf den Erfassungsbereich von 0,3—10 mg Acetoin (oder Diacetyl). Die Größenordnung des zu erwartenden Niederschlages muß

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 279 (1936). — ²⁾ Bei P. Haack, Wien IX., Garellgasse 4 erhältlich.

durch einen Vorversuch ermittelt werden. Bei weniger als 3 mg gesuchter Substanz sind colorimetrische Verfahren anzuwenden.

Ausführung: Zur Mikrobestimmung von Acetoin bzw. Diacetyl in flüssigen oder festen Nährsubstraten werden je nach der zu erwartenden Niederschlagsmenge 2—20 g des zerkleinerten Nährbodens in Wasser aufgenommen und in A gebracht. Man gibt dazu 1—2 ccm (4), 1—2 ccm (5) und eine Siedecapillare. Die Oxydation wird bei 50—60°, am besten auf einer elektrischen Heizplatte, ausgeführt. Die Temperatur darf während der ersten halben Stunde nicht über 70° steigen, und die Destillation muß erst später bei 90° ganz langsam stattfinden, ohne daß die Temperatur höher steigt. Vorlage F ist auch mit einer Schliffkappe H versehen, die während der Destillation abgenommen und durch einen Wattepfropfen ersetzt wird. F enthält 0,1—0,2 ccm (1), 0,1—0,2 ccm (2), 2—5 ccm (3) und wird in ein Stativ so hoch eingespannt, daß E gerade noch in die Vorlageflüssigkeit taucht. Mit fortschreitender Destillation darf keine Vorlageflüssigkeit in das Kühlerrohr steigen. F wird auf 50° erwärmt. Sobald (meist nach 1 Stde.) ungefähr $\frac{2}{3}$ der Flüssigkeit aus A übergegangen sind und der Niederschlag nicht mehr zuzunehmen scheint, ist die Destillation beendet. Es empfiehlt sich, eine zweite Destillation mit neuer Vorlage auszuführen. Ein hierbei auftretender Niederschlag ist genau wie bei der Hauptprobe zu bestimmen. Die an E haftenden Niederschlagsteilchen werden nach beendeter Destillation mit einigen Tropfen einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Alkohol abgespült und quantitativ in F gesammelt. Dann wird F samt Inhalt mit H verschlossen und $\frac{1}{2}$ Stde. in einer geeigneten Heizvorrichtung von konstant 90° stehen gelassen. Nun kühlt man F während $\frac{1}{2}$ Stde. auf etwa 6° ab, spannt es wieder in das Stativ ein, nimmt H ab, erwärmt dessen obere Kugel mäßig und setzt es wieder auf F. So kann G abgenommen werden, ohne daß Flüssigkeit abtropft. Man bringt F am besten in eine solche Lage, daß seine untere Spitze sich ungefähr 0,5 cm über der Randebene eines ausgeglühten und gewogenen Filterschälchens von J. Donau befindet. Durch vorsichtiges Erwärmen der Kugel wird der Inhalt von F tropfenweise auf das Filterschälchen gebracht. Fällungsreste werden mit wäßrigem Alkohol (3:1) unter Mithilfe einer Preglschen Federfahne darauf gespült. Nach vollständigem Abtropfen wird das Filterschälchen mit dem Niederschlag in einem Aluminiumblock bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf einer Mikrowaage gewogen. Berechnung: $mg \text{ Nickeldimethylglyoxim} \times 0,610 = mg \text{ Acetoin}$; $mg \text{ Nickeldimethylglyoxim} \times 0,596 = mg \text{ Diacetyl}$. Die gesamte Bestimmung dauert höchstens 3 Stdn. Der Fehler beträgt sowohl für Acetoin (mit vorangehender Oxydation und Destillation) als auch für Diacetyl [direkte Umsetzung mit (1) und (2)] höchstens — 2,8%.

Als Vorstufe zu Untersuchungen über das Vorkommen von freien oder gebundenen Phenolen im Pflanzenkörper arbeiten J. Kisser und Y. Kondo¹⁾ Methoden aus, die den eindeutigen mikrochemischen Nachweis zwei- und dreiwertiger Phenole mit Hilfe von Tüpfel-

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 259 (1936).

reaktionen ermöglichen. Diese werden unter Verwendung von Capillarpipetten nach Y. Kondo¹⁾ zunächst auf Tüfelpapier ausgeführt. Alle folgenden Angaben beziehen sich auf eine Tropfengröße von 0,01 ccm. 1. Auf einem mit wäßriger 0,5%iger Ferrichloridlösung getränkten Tüfelpapier entstehen je nach der Konzentration der Probelösung im Bereich von 1—0,01% mit Brenzcatechin ein dunkelblaugrüner, später dunkelblauer Fleck, mit Pyrogallol ein dunkel violettblauer, später brauner Fleck. Brenzcatechin: Erfassungsgrenze 0,2 γ; Grenzkonzentration 1:50000; Pyrogallol: Erfassungsgrenze 0,05 γ; Grenzkonzentration 1:200000. Resorcin, Hydrochinon und Phloroglucin reagieren nicht charakteristisch.

2. Der Nachweis mit Titansulfat ist eine Umkehrung eines von F. Feigl²⁾ angegebenen Titannachweises. Wäßrige Titansulfatlösung (Konzentration nicht angegeben) wird in verschlossener Flasche absitzen gelassen, und Tüfelpapier wird mit der geklärten Lösung getränkt. Auf einem solchen Papier bildet Brenzcatechin einen bräunlichgelben, in der Mitte grünlichen Fleck, Pyrogallol einen gelblichbraunen, in der Mitte etwas dunkleren. Durch Einstellen des angetüpfelten Papiers in eine Ammoniakammer werden die Brenzcatechinflecken mehr gelb, die Pyrogallolflecken tief bräunlichgelb, dann graubraun. Resorcin, Hydrochinon, Phloroglucin ergeben keine kennzeichnende Reaktion. Brenzcatechin: Erfassungsgrenze 0,2 γ; Grenzkonzentration 1:50000; Pyrogallol: Erfassungsgrenze 0,08 γ; Grenzkonzentration 1:125000.

3. Die Reaktion mit Ceriammoniumnitrat ist eine Umkehrung des von L. Fernandes³⁾ angegebenen Cernachweises. Reagens: Tüfelpapier wird mit 1%iger wäßriger Ceriammoniumnitratlösung getränkt, getrocknet und 10—15 Min. lang in eine Ammoniakammer gestellt. Resorcin, Hydrochinon und Phloroglucin liefern keine brauchbaren Flecken. Bei Brenzcatechin und Pyrogallol bilden sich sofort nach dem Antüpfeln violette Flecken. Der Brenzcatechinfleck zeigt gegen die Mitte zu immer lichterem Ton und wird nach einiger Zeit, je nach der Konzentration, grauviolett bis bräunlich. Erfassungsgrenze 0,03 γ; Grenzkonzentration 1:330000. Bei Pyrogallol werden die noch nassen Flecken je nach der Konzentration der Probelösung dunkler oder heller braun. Erfassungsgrenze 0,03 γ; Grenzkonzentration 1:330000.

4. p-Diazobenzolsulfosäure⁴⁾. Man verwendet am besten 0,5—1%ige Reagenslösung und trinkt das Papier sehr rasch im Luftstrom oder man preßt das getränkte Papier zwischen Filtrierpapier und läßt es dann trocknen. Es ist möglichst bald nachher zu verwenden. Mit Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin und Pyrogallol entstehen kennzeichnende Tüpfelflecken mit verschiedenfarbigen Zonen. Die Diffusionszone ist graubraun, während Tüpfelrand, Zwischen- und Innenzone je nach der Art und Konzentration der Polyphenollösungen verschiedene rötlichbraune, orangegelbe oder gelbe, seltener grünliche

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 112, 79 (1938). — ²⁾ Tü.-R., 2. Aufl., S. 245 (1935). — ³⁾ Gazz. chim. ital. 55, 616 (1925). — ⁴⁾ Siehe G. Klein, E. Siersch und H. Linser, Österr. Botan. Ztschrft. 80, 223 (1931).

Farbtöne zeigen. Einzelheiten sind im Original zu finden. Hydrochinon gibt keine kennzeichnende Färbung. Bei Phenolkonzentrationen unter 0,01% ändert sich bei sonst gleichbleibenden Farbtönen der Zonen nur mehr die Farbstärke. Nur bei den entsprechenden Phloroglucinlösungen sind Tüpfelrand, Zwischen- und Innenzone fast gleichmäßig rosa. Brenzcatechin: Erfassungsgrenze 0,4 γ ; Grenzkonzentration 1:25000; Resorcin: Erfassungsgrenze 0,5 γ ; Grenzkonzentration 1:20000; Phloroglucin: Erfassungsgrenze 0,05 γ ; Grenzkonzentration 1:200000; Pyrogallol: Erfassungsgrenze 0,5 γ ; Grenzkonzentration 1:20000.

5. Die Reaktion mit Echtrotsalz B wird genau so ausgeführt, wie sie Y. Kondo für Carbolsäure beschrieben hat. Hier ist nur nachzutragen, daß Hydrochinon keine merkliche Reaktion ergibt. Brenzcatechin bewirkt hellviolette, Resorcin rotstichig-orangefarbene, Pyrogallol graubraune bis hellgraue Flecken. Phloroglucin erzeugt bis zu einer Konzentration von 0,005% stumpf orangefarbene Flecken, darunter treten Übergänge über Rötlich nach Hellviolett auf. Bei der Ausführung auf eisgekühltem Objektträger geben Resorcin und Phloroglucin dieselben Reaktionsfarben wie oben; bei Brenzcatechin sieht man oft mehr graue, bei Pyrogallol mehr bräunliche Flecken. Brenzcatechin: Erfassungsgrenze 0,4 γ ; Grenzkonzentration 1:25000; Resorcin: Erfassungsgrenze 0,02 γ ; Grenzkonzentration 1:500000; Phloroglucin: Erfassungsgrenze 0,02–0,03 γ ; Grenzkonzentration 1:330000–500000. Pyrogallol: Nicht angegeben.

6. Die an sich für Phenole nicht spezifische Reaktion mit ammoniakalischer Silbernitratlösung kann zur quantitativen Schätzung isolierter Phenole verwendet werden: 1 Tropfen frischbereitete 10%ige Reagenslösung wird auf das Tüpfelpapier gebracht und der noch nasse Fleck mit der Probelösung angetüpfelt, die sogar einige Tage alt sein kann. Man erhält stahlblaue, grauviolette bis braune Flecken. Phloroglucin reagiert nicht, Resorcin nur in Konzentrationen von 0,1–0,01%. Brenzcatechin: Erfassungsgrenze 0,06 γ ; Grenzkonzentration 1:166000; Hydrochinon: Erfassungsgrenze 0,03 γ ; Grenzkonzentration 1:330000; Pyrogallol: Erfassungsgrenze 0,05 γ ; Grenzkonzentration 1:200000. Um brauchbare Dauerpräparate zu erhalten, legt man die angetüpfelten Papiere über Nacht in 10%ige Essigsäure, wäscht sie in fließendem Wasser aus und trocknet sie.

Histochemische Notizen über das Betulin teilt M. Steiner¹⁾ mit. In der Literatur ist ein Makro-Schmelzpunkt von 251–252° angegeben. Der Nachweis durch Mikrosublimation aus Baumrindenstückchen kann nach jedem der üblichen Verfahren ausgeführt werden, vor allem im Sublimationsapparat von R. Kempf mit elektrischer Heizung und Temperaturregelung. Bei 225–230° erhält man binnen 10–20 Min. sehr schöne Sublimate. Das Fortschreiten der Sublimation läßt sich auf dem Heiztisch der von L. Kofler und Mitarbeitern angegebenen Apparatypen besonders gut beobachten. Gegen 180° zeigen sich auf dem Deck-

¹⁾ Mikrochemie, Molisch-Festschrift, S. 405 (1936).

gläschen in der Nähe des Rindenstückchens Anflüge von feinen Nadeln, die rasch an Größe und Zahl zunehmen. Will man im Kofler- oder Kofler-Hilbek-Apparat nach der Sublimation den Mikro-Schmelzpunkt bestimmen, so wird die Heizung nach genügender Sublimation abgestellt, das Deckglas auf einen neuen Objektträger gelegt und die Erhitzung bis zum Schmelzpunkt fortgesetzt. Bei 246° beginnen sich die Kanten einzelner Krystalle abzurunden. Bei 252° ist alles geschmolzen. Unter dem Mikroskop erscheinen, wie die Mikrophotographie im Original zeigt, gewöhnlich spitzige Nadeln in büscheligen oder strahligen Anhäufungen, die einander in den verschiedensten Winkeln überschneiden. Bei breiteren Einzelkrystallen sieht man die von H. Molisch angegebenen Spaltrisse senkrecht zur Längsachse. Manchmal sind die einzelnen Nadeln zu langen Fäden ausgebildet oder ungleichmäßig hin- und hergebogen. In anderen Fällen ist das Präparat mit kurzen wetzsteinförmigen Kryställchen übersät, die sich zu Rosetten oder Dendriten zusammenlagern können. Zwischen den Krystallformen bestehen vielfache Übergänge. Betulin ist in Wasser (kalt und siedend) unlöslich, in kaltem Äthylalkohol fast unlöslich, in kochendem besser löslich. Das Verhalten gegen Benzol, Äther und Petroläther ist ähnlich. Methanol und Chloroform lösen Betulin schon in der Kälte recht gut, besser in der Wärme. Eisessig, konz. Salzsäure, n-Natronlauge lösen Betulin nicht. Anilin löst Betulin auch in der Kälte leicht. In konzentrierter Schwefelsäure verschwinden die Krystalle rasch unter Bildung gelblicher Schlieren. Bromwasser bewirkt Gelbfärbung unter Verschrumpfen. Im Polarisationsmikroskop zeigen die Betulinnadeln zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung und das Grau der ersten Ordnung als Interferenzfarbe. Bei Zwischenschaltung eines Gipsplättchens (Rot I) erscheint meist α' , seltener γ' in der Längsrichtung. Manchmal sind in einem Präparat Krystalle von beiden Orientierungen vorhanden. Betulin läßt sich mit Hilfe der erwähnten Verfahren in allen untersuchten *Betula*-Arten sehr deutlich nachweisen, vor allem in solchen mit weißer oder heller Rinde; andere Betulaceen reagieren minder scharf, aber doch positiv. Betulin befindet sich nur in dünnwandigen Korkzellen, vor allem im Außenperiderm, in geringerer Menge oder nicht in inneren Rinden- oder Borkenteilen; es läßt sich sogar in prähistorischen und subfossilen Birkenrinden deutlich nachweisen.

P. Haas.

Über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration von Ammoniumphosphormolybdat-Fällungen.

Von

Walther Spengler.

Aus der Analytischen Abteilung des Zentral-Laboratoriums
der Kali-Chemie A.-G., Berlin.

[Eingegangen am 13. August 1938.]

Im Anschluß an unsere vorhergehende Abhandlung¹⁾, in der ein Beitrag für die Titration des Ammoniumphosphormolybdates bei der Phosphorsäurebestimmung gegeben worden ist, soll nunmehr eine dafür geeignete Arbeitsvorschrift angegeben werden, die den Gehalt an Phosphorsäure mit genügender Genauigkeit rasch und einfach zu bestimmen gestattet.

Die ersten Versuche dazu wurden wieder mit reinen Monokaliumphosphat-Lösungen ausgeführt.

Zunächst war festzustellen, inwieweit man die Zeitspanne zwischen Fällung und Filtration noch verkürzen kann, ohne daß die Genauigkeit der Ergebnisse darunter leidet. Wie aus Tabelle I (S. 386) zu ersehen ist, kann man ohne erheblichen Fehler schon nach einer Viertelstunde, sicher aber nach einer halben Stunde filtrieren. Tabelle II (S. 386) zeigt dann, daß Phosphatmengen, wie sie in Roh- und Glühphosphaten vorhanden sind, bei den üblichen Einwägen Niederschläge liefern, die in der angegebenen Zeit vollständig abgeschieden werden. Dies ist aber auch bei erheblich kleineren Phosphorsäuregehalten der Fall.

Bei dieser Gelegenheit muß noch darauf hingewiesen werden, daß die Umrechnungszahl für P_2O_5 , die seinerzeit zu 0,032929 angegeben worden ist²⁾, eine kleine Änderung erfährt, da nach dem 8. Bericht der Atomgewichtskommission der Internationalen Union für Chemie³⁾ das Atomgewicht des Molybdäns von 96,0 in 95,95 abgeändert worden ist. Die Umrechnungszahl erhöht sich daher jetzt auf

0,032939 (log 51771).

Sie stimmt nunmehr mit der alten, empirisch gefundenen Zahl 0,03295 noch besser überein. Ferner ändert sich damit entsprechend auch die für

¹⁾ Diese Ztschrft. **111**, 241 (1937/38). — ²⁾ Diese Ztschrft. **110**, 321, 323 (1937). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. A **71**, 93 (1938); vgl. diese Ztschrft. **112**, 342 (1938).

die Untersuchung der Rohphosphate durch Aufschluß mit Schwefelsäure angegebene Umrechnungszahl von 0,032711¹⁾ in

$$0,032721 \text{ (log 51482).}$$

1 g Niederschlag entspricht also bei Rohphosphaten jetzt 32,72% P_2O_5 .

Tabelle I.

Einwägen: je 0,05 g KH_2PO_4 , bezogen auf 10 ccm Analysenlösung.

Filtriert nach	Niederschlag g	% P_2O_5
	soll 0,79192	52,170
Absitzen (2 Min. nach der Fällung)	gefunden 0,7890	51,98
„	0,7872	51,86
10 Min.	0,7898	52,03
10 „	0,7891	51,98
15 „	0,7912	52,12
15 „	0,7910	52,11
30 „	0,7916	52,15
30 „	0,7915	52,14
45 „	0,7923	52,20
45 „	0,7922	52,19
60 „	0,7926	52,21
60 „	0,7925	52,21

Tabelle II.

Einwägen: fallende Mengen Monokaliumphosphat, bezogen auf 10 ccm Analysenlösung.

Die Niederschläge wurden $\frac{1}{2}$ Stde. nach der Fällung filtriert.

Phosphatmenge g	Niederschlag gefunden g	Niederschlag berechnet g
0,05	0,7916	0,79192
0,05	0,7915	0,79192
0,025	0,3962	0,3960
0,025	0,3958	0,3960
0,01	0,1596	0,1584
0,01	0,1586	0,1584
0,005	0,0793	0,0792
0,005	0,0797	0,0792
0,001	0,0161	0,0158
0,001	0,0160	0,0158
0,001	0,0154	0,0158

¹⁾ Diese Ztschrft. 110, 321, 337 (1937).

Nachdem nun die Absätzzeit auf ein günstiges Maß verringert werden konnte, handelte es sich darum, auch die Filtration einfach, rasch und doch zuverlässig zu gestalten. Glasfilter schieden aus, da sie eine Gefahr für die Titrierkolben bilden, wenn sie beim Schütteln ständig an die Wandung geschleudert werden, und weil sie selbst der Beschädigung ausgesetzt sind; ferner setzt sich Lauge in den Filterporen fest, ein Umstand, der immerhin die Titration verzögert. Gewöhnliche Papierfilter hatten den Nachteil, nach Einwerfen in die vorgelegte Natronlauge allmählich Filterschlamm zu bilden. Ausschlaggebend war jedoch dabei, daß selbst die Blaubandfilter der Firma Schleicher & Schüll in Düren die feinsten Teile der Niederschläge besonders beim Nachwaschen mit Alkohol nicht unbedingt und vollkommen zurückhalten konnten, wenn auch die Fehler nicht erheblich waren. Dagegen erwiesen sich die gehärteten Filter dieser Firma als gut geeignet, vorausgesetzt, daß man, wie vorgesehen war, in der Kälte titrierte. Der Verbrauch an Natronlauge, den das leere Filter bewirkte, war verschwindend und konnte vernachlässigt werden, namentlich dann, wenn bei normaler Ausführung der Titration das Filter nur kurze Zeit mit der Lauge in Berührung blieb. In der Hitze machte sich aber der Fettgehalt des Filters sehr störend bemerkbar, da durch die Fettverseifung ein erheblicher Laugenverbrauch stattfand. Die Firma Schleicher & Schüll berichtet in einem Werbekatalog von aschefreien und fettfreien Filtern für die neue Phosphorsäurebestimmung nach N. v. Lorenz¹⁾, wofür die Sorten Nr. 590 und 571 empfohlen werden. Von Nr. 590 standen uns einige Filter (9 cm Ø) zur Verfügung. Die Ergebnisse waren dieselben wie mit den gehärteten Filtern. Da es sich bei den genannten Sorten jedoch um weiche Filter handelt, so zeigten sich auch hier die erwähnten nachteiligen Begleiterscheinungen, wenn auch nicht so ausgeprägt. Es darf jedoch nicht unerwähnt bleiben, daß die genannten Filtersorten wohl für ein etwas anderes Verfahren und als Einlegefilter von 2—2,5 cm Ø im Filtertiegel gedacht sind. Um eine genügende Filtrationsgeschwindigkeit zu erzielen, mußte freilich abgesaugt werden. Zum Schutze des Filters wurde dabei ein Platinkonus in den Trichter eingesetzt. In diesem Fall zogen wir es ferner vor, Trichter mit glatten Wänden zu nehmen, da die sonst von uns fast allgemein verwendeten neuen Jenaer Analysentrichter für Schnellfiltration [Gi 606²⁾] ab und zu Reißen des Filters veranlaßten. Bei nicht zu scharfem Absaugen ließ sich der Niederschlag auf dem Filter gut aufwirbeln, so daß die Gewähr für vollständiges Auswaschen gegeben war. Dazu wurden vorerst die seinerzeit von uns als ausreichend bezeichneten Mengen von 150 ccm Ammoniumnitratlösung und 60 ccm (99,5%igem, mit Methanol vergälltem) Alkohol³⁾ angewendet. Die ausgewaschenen Niederschläge

¹⁾ Siehe auch F. Scheffer, vgl. diese Ztschrft. 102, 233 (1935). —

²⁾ Hergestellt von der Firma Schott und Genossen, Jena. — ³⁾ Diese Ztschrft. 111, 241, 250, 251 (1937/38).

wurden alsdann samt Filter in 0,5 n-Natronlauge geworfen und unter leichtem Umschütteln gelöst. Hierauf wurden zur Bindung des Ammoniaks 15 *ccm* Formalinlösung von etwa 35 Volumprozent zugesetzt, wodurch die Umsetzung zu Hexamethylentetramin bewirkt wurde. Zum Schluß mußte dann nur noch die nicht verbrauchte Natronlauge zurücktitriert werden. Dazu wurde 0,25 n-Salzsäure angewendet. Vom Zeitpunkt der Fällung an gerechnet, kann die Analyse in $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stde. beendet sein. Im Hinblick auf die Notwendigkeit einer Fällung und die Titration eines abgetrennten Niederschlages ist der Zeitverbrauch gering und entspricht dem in solchen Fällen üblichen.

Es zeigte sich, daß man auf dem oben angegebenen Wege bei reinen Phosphatlösungen zu sehr guten Ergebnissen gelangen kann, wenn auch im Hinblick auf die etwas verwickelte Zusammensetzung des Ammoniumphosphormolybdates verschiedene Umstände zu beachten sind. Es stellte sich aber später leider heraus, daß die Fällungen, die mit Lösungen aus Schwefelsäureaufschlüssen von Rohphosphaten erhalten wurden, sich bezüglich der Vollständigkeit anders verhielten als Lösungen von Monokaliumphosphat in Wasser oder auch Auszüge von Rhenianaphosphat mit Petermannscher Lösung (ammoniakalische Ammoniumcitratlösung), während bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen nach Stehen über Nacht keinerlei Abweichungen auftraten. Die Titrationsergebnisse bei Monokaliumphosphat und vergleichsweise bei Rhenianaphosphat sind zunächst in Tabelle III (S. 389) zusammengestellt. Die Ergebnisse bei den Rohphosphaten werden weiter unten beschrieben. Dabei spielte es nun keine Rolle, ob man den abfiltrierten und ausgewaschenen Niederschlag anschließend titrierte oder ihn noch feucht mit dem Filter im verschlossenen Kolben stehen ließ. Es brachte auch keinen Unterschied, ob man das Titrationsgefäß (einen Weithals-Erlenmeyerkolben) mit Stickstoff bzw. kohlenstofffreier Luft füllte und es nur während der Titration offenhielt oder ob man ohne besondere Vorsichtsmaßregeln titrierte, dabei aber nach Zugabe der Natronlauge die Titration unverzüglich zu Ende führte.

Dagegen war es nicht ganz einerlei, ob man nach Zufügen der Natronlauge sofort mit Formalin versetzte oder die alkalische Lösung vor dem Zusatz von Formalin erst einige Zeit im verschlossenen Kolben stehen ließ (Tab. IV, S. 390). Gab man nach dem Laugenzusatz, der zu einer fast augenblicklichen Lösung des gelben Niederschlages führt, sofort Formalinlösung hinzu, so erhielt man stets sehr gute Ergebnisse, ob man nun weiter ohne Pause oder erst 10 oder 20 Min. nach Zusatz des Formalins mit 0,25 n-Salzsäure zurücktitrierte. Ließ man aber die natronalkalische Lösung erst einige Zeit stehen, bevor man Formalinlösung hinzufügte, so war der Laugenverbrauch teilweise ein etwas geringerer. Dabei kam es anscheinend hauptsächlich auf die Länge des Stehens der Fällungen vor

der Filtration an; denn die merklichen Abweichungen kamen bei Fällungen vor, die mindestens über Nacht standen, während andere, die nur kurze Zeit standen, auch jetzt richtige Ergebnisse lieferten. Längeres Stehen der natronalkalischen Lösungen¹⁾ und dann auch noch zusätzliches Stehen von z. B. 5 Min. nach Zugabe der Formalinlösung verbesserte wiederum die Ergebnisse bei den Fällungen, die frühestens nach 12 Std. filtriert worden waren (Tabelle IV, S. 390, Teil C).

Tabelle III.

Titration von Niederschlägen, die mit 150 ccm Ammoniumnitratlösung und dann mit 60 ccm Alkohol (99,5%ig, mit Methanol vergällt) gewaschen wurden. Einwägen: 0,05 g KH_2PO_4 oder 0,1 g Rhenianaphosphat auf 10 ccm Analysenlösung.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,65 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

1 ccm 0,25 n-Natronlauge entspricht 0,6070 mg P_2O_5 (für 58,5 Mole NaOH je 1 Mol P_2O_5).

Probe	Zurück- titriert mit 0,25 n-Salzsäure ccm	Verbraucht 0,25 n- Natronlauge ccm	Gefunden titrimetrisch % P_2O_5	Gefunden gravi- metrisch oder Gehalt % P_2O_5
Monokaliumphosphat	36,72	42,93	52,12	52,17
„	36,68	42,97	52,17	52,17
„	36,65	43,00	52,20	52,17
„ *	36,60	43,05	52,26	52,17
„ *	36,67	42,98	52,18	52,17
„ *	36,60	43,05	52,26	52,17
Rhenianaphosphat 1	39,68	39,97	24,26	24,30
„ 2	41,00	38,65	23,46	23,43
„ 3	39,86	39,79	24,15	24,22
„ 4	40,23	39,42	23,93	23,85
„ 5	34,68	44,97	27,30	27,22
„ 5	34,73	44,92	27,27	27,22

* Der filtrierte Niederschlag blieb im verschlossenen Erlenmeyerkolben über Nacht stehen.

Im übrigen ergaben aber auch Versuche mit Triammoniumphosphat und mit Ammoniummolybdat für sich allein einen geringen Minderverbrauch an Natronlauge, wenn man nach deren Zugabe nicht gleich mit Formalinlösung versetzte und mit Salzsäure zurücktitrierte.

Es wurde daher nun geprüft, mit welchen Ergebnissen zu rechnen ist, wenn man die Niederschläge vor der Filtration verschieden lange stehen läßt, dann aber nach Versetzen mit Natronlauge sofort Formalin zugibt

¹⁾ 20–30 Min. statt 5 oder 10 Min.

Tabelle IV.

Wirkung von Natronlauge und Formaldehyd beim Lösen des gelben Niederschlages.

Einwägen: 0,05 g KH_2PO_4 in 10 ccm Analysenlösung.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,65 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

1 ccm 0,25 n-Natronlauge entspricht 0,6070 mg P_2O_5 (für 58,5 Mole NaOH je 1 Mol P_2O_5).

A: Formalinzusatz sofort nach Lösen des Niederschlages in Natronlauge.

B: Formalinzusatz kurz vor der Rücktitration mit 0,25 n-Salzsäure nach

Stehen der natronalkalischen Lösung.

C: Wie bei B, Rücktitration jedoch 5 Min. nach Formalinzusatz.

Titriert nach	Zurücktitriert mit 0,25 n- Salzsäure ccm	Verbraucht 0,25 n-Natron- lauge ccm	Gefunden titrimetrisch % P_2O_5	Gehalt % P_2O_5
A $\frac{1}{2}$ Min.	36,68	42,97	52,17	52,17
1 „	36,67	42,98	52,18	
2 „	36,68	42,97	52,17	
3 „	36,68	42,97	52,17	
5 „	36,72	42,93	52,12	
10 „	36,66	42,99	52,19	
10 „	36,73	42,92	52,11	
10 „	36,63	43,02	52,23	
20 „	36,71	42,94	52,13	
30 „	36,65	43,00	52,20	
30 „	36,69	42,96	52,15	
B 1 „	36,65	43,00	52,20	
2 „	36,69	42,96	52,15	
2 „	36,69	42,96	52,15	
5 „	36,64	43,01	52,21	
5 „	36,68	42,97	52,17	
10 „	36,71	42,94	52,13	
10 „ *	37,25	42,40	51,47*	
10 „	36,68	42,97	52,17	
20 „ *	36,86	42,79	51,95*	
20 „ *	36,92	42,73	51,87*	
20 „ *	36,88	42,77	51,92*	
C 10 „ *	36,86	42,79	51,95*	
10 „ *	36,88	42,77	51,92*	
10 „	36,78	42,87	52,04	
10 „	36,79	42,86	52,03	
15 „ *	36,81	42,84	52,01*	
15 „ *	36,80	42,85	52,02*	
20 „ *	36,76	42,89	52,07*	
20 „ *	36,74	42,91	52,10*	

* Die Fällungen standen längere Zeit vor Filtration und Titration.

und gleich anschließend titriert. Aus Tabelle V ist zu ersehen, daß bei der vorgesehenen Arbeitsweise selbst in den praktisch überhaupt nicht mehr in Frage kommenden Zeiten die Dauer des Stehens vor der Filtration ohne Einfluß auf das Ergebnis ist. Erst nach mehreren Tagen war ein erhöhter Laugenverbrauch zu beobachten, nämlich etwa 59,5 Mole (statt 58,5 Mole) NaOH auf 1 Mol P_2O_5 .

Tabelle V.

Filtration der Niederschläge nach verschieden langem Stehen.

Einwagen: 0,05 g KH_2PO_4 in je 10 ccm Analysenlösung.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,88 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

1 ccm 0,25 n-Natronlauge entspricht: 0,6070 mg P_2O_5
(für 58,5 Mole NaOH je 1 Mol P_2O_5).

Niederschlag abfiltriert nach	Zurücktitriert mit 0,25 n- Salzsäure ccm	Verbraucht 0,25 n-Natron- lauge ccm	Gefunden titrimetrisch % P_2O_5	Gehalt % P_2O_5
1/2 Stde.	36,88	43,00	52,20	52,17
1/2 „	36,92	42,96	52,15	
2 Stdn.	36,95	42,93	52,12	
2 „	36,96	42,92	52,11	
18 „	36,89	42,99	52,19	
18 „	36,91	42,97	52,17	
24 „	36,90	42,98	52,18	
40 „	36,86	43,02	52,23	
40 „	36,87	43,01	52,21	
120 „	36,33	43,55	52,87*	
120 „	36,30	43,58	52,91*	

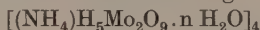
* Für 59,5 Mole NaOH: 51,98% und 52,02% P_2O_5 .

Der erwähnte Einfluß der Natronlauge war freilich ohne praktische Bedeutung, da er sich bei der vorgesehenen Arbeitsweise nicht bemerkbar machte.

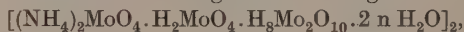
Sehr auffällig war dagegen, daß die Titrationsergebnisse jetzt einen Verbrauch von 58,5 Molen NaOH auf 1 Mol P_2O_5 anzeigten, ein Umstand, der einer eingehenden Prüfung bedurfte. Es ist dies nämlich die Höchstmenge an Natronlauge, die nach der Zusammensetzung des Ammoniumphosphormolybdates verbraucht werden konnte unter der Voraussetzung, daß bei der Rücktitration der überschüssigen Natronlauge mit Salzsäure (Indikator: Phenolphthalein) kein Übergang von Triphosphat in Diphosphat stattfindet. Dies ist aber nicht der Fall, denn Versuche mit Di- und Trinatriumphosphat ergaben ein normales Verhalten dieser Phosphate, wobei der Umschlag des Phenolphthaleins von Rot nach

Farblos erfolgte, wenn alles Triphosphat in Diphosphat übergegangen war. Zusätze von Formalin, Ammoniumchlorid + Formalin und Ammoniummolybdat + Formalin in den den vorgesehenen Arbeitsbedingungen angepaßten Mengen änderten daran nichts. Es ist nicht zu erwarten, daß nach Auflösen des gelben Ammoniumphosphormolybdates in Natronlauge und Beseitigen des Ammoniaks mit Formalin andere Bedingungen vorliegen als bei den erwähnten Versuchsbedingungen.

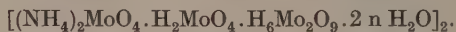
So mußten also die Abweichungen vom erwarteten Reaktionsgang, der einen Verbrauch von nur 56,5 Molen NaOH auf 1 Mol P_2O_5 bedingt hätte, entgegen früherer Vermutung nicht beim eigentlichen Ammoniumphosphormolybdatanteil $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12 MoO_3]$, sondern beim Ammoniummolybdatanteil der gelben Verbindung gesucht werden. Es ist bekannt, daß das Molybdän zur Bildung von Polysäuren, d. h. von sauren Salzen von der Form: $m MI_2MoO_4 \cdot n H_2MoO_4$ neigt; es wurde aber auch schon festgestellt¹⁾, daß die Molybdänsäure als Orthosäure auftreten kann. Nach den Versuchsergebnissen ist darauf zu schließen, daß der Ammoniummolybdatanteil des gelben Niederschlages wohl ein saures Salz von der Bruttozusammensetzung



darstellt, wobei n auch Null sein kann. Im Hinblick auf den weiter unten eingehender behandelten verschiedenen Laugenverbrauch von 58,5 bzw. 57,5 Molen NaOH auf 1 Mol P_2O_5 erscheint folgende Schreibweise für den genannten Anteil des Niederschlages zweckmäßig:



während für einen Verbrauch von 57,5 Molen folgende Formel in Frage kommt:



Wesentlich ist dabei, daß man durch vorsichtiges Erhitzen auf 450 bis 550° C bis zur Gewichtsbeständigkeit zu der blauen Verbindung $4 P_2O_5 \cdot 105 MoO_3$ gelangt, die je 1 Mol P_2O_5 tatsächlich den erwarteten Laugenverbrauch von 56,5 Molen NaOH auf 1 Mol P_2O_5 zeigt²⁾. Dies konnte erneut bestätigt werden (Tabelle VI, S. 393). Ebenso ist aus dieser Tabelle zu ersehen, wie sich der Niederschlag beim Erhitzen auf 100° C, 150° C, 200° C und 250° C verhält. Bei 100° C trat noch keine Änderung ein, bei 150—250° C konnte keine stetig fortschreitende Veränderung des Ammoniumphosphormolybdates festgestellt werden. Der jeweilige Verbrauch an Natronlauge entsprach zwar etwa 57,5 Molen NaOH auf 1 Mol P_2O_5 , recht genau sogar bei 250° C, doch ist kaum anzunehmen, daß in diesem Fall ein einheitlicher Zustand bestand, der einen Verbrauch von 57,5 Molen NaOH bedingen würde, zumal beim Erhitzen von Nieder-

¹⁾ F. Mylius, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **36**, 638, 639 (1903); V. v. Richter, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 13. Aufl., S. 568 (1914). — ²⁾ Diese Ztschrft. **111**, 241, 247, 249 (1937/38).

schlagen, die von vornherein nur 57,5 Mole NaOH verbrauchen, keine anderen Erscheinungen beobachtet wurden. Es durfte sich vielmehr eher um ein Gemisch der unveränderten gelben Verbindung mit einer blauen handeln, ähnlich dem bereits erwähnten Glühprodukt; denn es waren auch beim Lösen der erhitzten und dadurch (in verschiedenen Farbstufen) grün gefärbten Niederschläge in Natronlauge deutlich blaue Bestandteile zu sehen, die sich langsamer lösten als die gelbe Verbindung. Es ist im übrigen dazu noch zu bemerken, daß die Niederschläge mit Alkohol vom Filter (das beim Erhitzen verkohlen würde) gespült wurden. Beim Verdampfen des Alkohols färbten sich die Niederschläge oberflächlich grün, während die Niederschläge beim Trocknen auf den Filtern bei 100° C fast rein gelb blieben. Es blieb ferner beim Trocknen wohl noch wenig Alkohol zurück, der nach dem Erhitzen alsdann beim Lösen der Verbindung in Natronlauge eine Gelb- bis Braunfärbung verursachte. Dies bedeutete zwar eine Störung, doch war der Umschlag noch ziemlich gut zu sehen.

Tabelle VI.

Titration der erhitzten Niederschläge.

Einwagen: 0,05 g KH_2PO_5 in je 10 ccm Analysenlösung.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,88 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

Für 56,5 Mole NaOH entspricht 1 ccm 0,25 n-Natronlauge 0,6285 mg P_2O_5 ,
 „ 57,5 „ „ „ 1 „ „ „ 0,61755 „ P_2O_5 ,
 „ 58,5 „ „ „ 1 „ „ „ 0,6070 „ P_2O_5 .

Temperatur ° C	Dauer der Erhitzung Std.	Gefunden titrimetrisch			Soll % P_2O_5
		für 56,5 Mole NaOH	für 57,5 Mole NaOH	für 58,5 Mole NaOH	
		% P_2O_5	% P_2O_5	% P_2O_5	
100	1	54,06	53,12	52,21	52,17
150	2	52,81	51,89	51,00	
150	2	52,86	51,94	51,05	
200	2	53,25	52,32	51,43	
200	2	52,82	51,90	51,01	
200	2	52,84	51,92	51,03	
250	2	53,13	52,21	51,32	
250	2	53,10	52,17	51,28	
450—550	$\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$	52,25	51,34	50,47	

Es steht also fest, daß bei Erhitzung bis zu Temperaturen, die eine Verflüchtigung von Molybdäntrioxyd noch nicht zulassen, eine derartige Veränderung des Stoffes stattfindet, daß bei gleichbleibenden Mengen an Phosphorsäure und Molybdänsäure doch eine Abnahme des Laugenverbrauchs von 58,5 auf 56,5 Mole NaOH je 1 Mol P_2O_5 eintritt. Dies ist nur möglich, wenn der innere Aufbau des Ammoniumphosphormolyb-

dates anders geartet ist, als bisher allgemein angenommen wurde. Die oben ausgesprochene Annahme bietet eine Erklärung für sein Verhalten. Es würde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu weit führen, näher auf diese Frage einzugehen.

Dagegen war nun zu untersuchen, weshalb jetzt 58,5 Mole Natronlauge verbraucht wurden, während es bei früheren Versuchen mit geringen Ausnahmen nur 57,5 Mole waren¹⁾, wobei es keine Rolle spielen konnte, daß bei den früheren Versuchen mit Glasfiltern, jetzt aber mit Papierfiltern gearbeitet wurde. Als dann bei der Untersuchung von Rohphosphaten und später auch bei den anderen Phosphaten wieder ein Verbrauch von nur 57,5 Molen gefunden wurde, konnte die Ursache für diese Unregelmäßigkeiten wohl nur noch in verschiedenen Fällungstemperaturen gesucht werden. Auf diese Möglichkeit wurde zwar von anderer Seite schon hingewiesen. Wir hatten indessen, allerdings für die gravimetrischen Bestimmungen, gefunden, daß die Fällungstemperatur oder — was auf dasselbe herauskommt — der Zeitpunkt der Fällung nach Entfernen des Glases von der Flamme keine Rolle spielt²⁾. Für die Titration ist die Lage anders. Anscheinend ist der innere Aufbau von der Fällungstemperatur abhängig. Das wirkte sich z. B. bei einer wäßrigen Lösung von Monokaliumphosphat dahin aus, daß bei Fällung in der Siedehitze bis herab zu etwa 85° C (Temperatur der 50 ccm Lösung vor Zusatz des Fällungsmittels) 57,5 Mole NaOH verbraucht wurden, bei niedrigerer Ausgangstemperatur dagegen 58,5 Mole. Unterhalb 70° C traten Schwierigkeiten auf, zumal auch die Fällung des Niederschlags an sich schon langsamer verläuft. Aus Tabelle VII (S. 395) ist zu ersehen, mit welcher Geschwindigkeit sich die Lösungen (10 ccm Analysenlösung und 40 ccm Salpeterschwefelsäure) bei ruhigem Stehen und beim Umschütteln abkühlten und mit welchen Fällungstemperaturen nach Zugabe von 50 ccm Molybdänsulfat-Reagens gearbeitet wurde, wenn dessen Temperatur 25° C betrug. Die Tabelle VIII (S. 396) zeigt die bereits erwähnte Abhängigkeit des Laugenverbrauchs von der Temperatur am Beispiel wäßriger Lösungen des Monokaliumphosphates. Während nun auch bei Rhenaniaphosphaten vorher zum Teil ein Verbrauch von 58,5 Molen NaOH gefunden wurde, zeigen die in Tabelle IX (S. 397) aufgeführten Beispiele keine solche Abhängigkeit. Es wurde ferner mit einer Lösung von Monokaliumphosphat in Petermannscher Lösung ein ähnliches Ergebnis gefunden. Auch hier wurden vorwiegend genau 57,5 Mole NaOH verbraucht, und zwar gerade auch bei den tieferen Fällungstemperaturen, während bei den höheren in diesem Fall noch kleine Unregelmäßigkeiten beobachtet wurden. So ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß doch

¹⁾ Diese Ztschrft. 111, 241, 247, 249 (1937/38). — ²⁾ Diese Ztschrft. 111, 241, 244 (1937/38).

noch weitere, bisher nicht bekannte Einflüsse auf die Ausbildung des gelben Niederschlages wirksam sind, wodurch die Lage noch verwickelter werden würde.

Nach diesen Ergebnissen empfiehlt es sich, Fällungen, die titriert werden sollen, im allgemeinen innerhalb von höchstens 2 Min. nach Entfernen des Glases von der Flamme auszuführen. Ferner aber scheint es erforderlich, den normalen Ablauf der Vorgänge bei der Titration öfters durch gravimetrische Bestimmungen zu überwachen.

Tabelle VII.

Temperaturgang der Analysenlösungen nach Entfernen des Glases von der Flamme vor und nach der Fällung.

Zeit Min.	10 ccm Analysenlösung + 40 ccm Salpeter- Schwefelsäure vor der Fällung		50 ccm dieser Lösung nach Fällung mit 50 ccm Reagens von 25° C
	bei ruhigem Stehen ° C	beim Umschütteln ° C	
0	101	101	—
1	94,5	92,5	66
2	88	85,5	64
3	83	80	62
4	79	75,5	60,5
5	75	72	59
6	71,5	68	
7	68,5	65	
8	65,5	62,8	
9	63	60,4	
10	61,5	58	
11	59	56	
12	56,5	54	
13	54,5	52,5	
14	52,5	50,5	
15	51	49	

Im Anschluß an die oben aufgeführten Ergebnisse muß noch erwähnt werden, daß auch bei gravimetrischen Bestimmungen eine Temperaturabhängigkeit festgestellt werden konnte, wenn nicht vorschriftsmäßig gefällt wurde. Die Abweichungen waren aber im Vergleich zum verschiedenen Laugenverbrauch bei der Titration geringer, und zwar meist ganz erheblich. Sie beruhen möglicherweise auf zusätzlicher Abscheidung von Molybdänsäure in wechselnden Mengen oder auf Gemischen von Niederschlägen verschiedener Zusammensetzung, so daß Parallelbestimmungen vielfach ziemlich große Unterschiede ergaben. Diese Feststellung ist geeignet, manche Unstimmigkeiten zu erklären, die da und dort bei Anwendung des Molybdatverfahrens schon aufgetreten sind.

Tabelle VIII.

Titration von Fällungen, die bei verschiedener Anfangstemperatur ausgeführt wurden.

Einwage: 0,05 g KH_2PO_4 in 10 ccm wäßriger Lösung.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,57 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

Für 57,5 Mole NaOH entspricht 1 ccm 0,25 n-Natronlauge 0,61755 mg P_2O_5 ,
 „ 58,5 „ „ „ 1 „ „ „ 0,6070 „ P_2O_5 .

Temperatur vor der Fällung ° C	Zurück- titriert mit 0,25 n-Salz- säure ccm	Verbraucht 0,25 n- Natronlauge ccm	Gefunden titrimetrisch		Gehalt % P_2O_5
			für 57,5 Mole NaOH % P_2O_5	für 58,5 Mole NaOH % P_2O_5	
100	37,32	42,25	52,18	51,29	52,17
100	37,32	42,25	52,18	51,29	
90	37,42	42,15	52,06	51,17	
90	37,39	42,18	52,10	51,21	
90	37,39	42,18	52,10	51,21	
90	37,35	42,22	52,15	51,26	
90	37,32	42,25	52,18	51,29	
85	36,61	42,96	53,06	52,15	52,17
85	36,65	42,92	53,01	52,11	
80	36,73	42,84	52,91	52,01	
80	36,58	42,99	53,10	52,19	
80	36,65	42,92	53,01	52,11	
80	36,69	42,88	52,96	52,06	
80	36,65	42,92	53,01	52,11	
80	36,65	42,92	53,01	52,11	
80	36,69	42,88	52,96	52,06	
80	36,73	42,84	52,91	52,01	
75	36,71	42,86	52,94	52,03	
75	36,52	43,05	53,17	52,26	
70	36,55	43,02	53,14	52,23	
70	36,48	43,09	53,22	52,31	
70	37,31	42,26	52,20	51,30	

Die Vorschrift verlangt, daß das Reagens aus einer Pipette mit abgesprengter Spitze zugegeben wird, aus der die 50 ccm in etwa 5 Sek. auslaufen¹⁾. Dabei tritt eine gründliche Durchmischung ein, ehe die erste Trübung erscheint. Wurde nun aber zeitweise so verfahren, daß die Temperatur der Lösung mit dem Thermometer gemessen wurde und die

¹⁾ Diese Ztschrft. 110, 321, 336 (1937) und 111, 241, 243 (1937/38).

Tabelle IX.

Titration von Fällungen, die bei verschiedenen Anfangstemperaturen ausgeführt wurden.

Einwage: 0,1 g Rhenaniaphosphat in 10 ccm eines Auszuges mit Petermannscher Lösung.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,50 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

(Im übrigen siehe Tabelle VIII.)

Probe	Temperatur vor der Fällung ° C	Zurück- titriert mit 0,25 n-Salz- säure ccm	Verbraucht 0,25 n- Natron- lauge ccm	Gefunden titri- metrisch		Gefunden gravi- metrisch oder Gehalt % P_2O_5
				für 57,5 Mole NaOH % P_2O_5	für 58,5 Mole NaOH % P_2O_5	
Rhenania- phosphat 1	100	41,10	38,40	23,71	23,31	23,61
	90	41,13	38,37	23,69	23,29	
	85	41,19	38,31	23,66	23,25	
	75	41,18	38,32	23,67	23,26	
	65	41,47	38,03	23,49	23,09	
Rhenania- phosphat 2	100	40,69	38,81	23,96	23,55	23,84
	90	40,68	38,82	23,97	23,56	
	85	40,67	38,83	23,98	23,57	
	75	40,69	38,81	23,96	23,55	
	65	40,99	38,51	23,79	23,38	

Fällung des Niederschlags mit dem Abspülen des Thermometers, das man jetzt entfernte, verbunden wurde, dann traten die Unstimmigkeiten ein. In diesem Fall konnte keine richtige Durchmischung stattfinden, und es bestand die Möglichkeit, daß an einzelnen Stellen der Lösung Molybdänsäure durch überschüssige Phosphorsäure gefällt wurde statt umgekehrt. Zu denselben Fehlergebnissen führte auch die Fällung aus einer Pipette mit vorhandener Spitze. Ein anschauliches Bild gibt die Tabelle X (S. 398) [in Ergänzung zur Tabelle II der früheren Abhandlung¹⁾].

Die weiteren Untersuchungen wurden nunmehr so ausgeführt, daß mit einem Laugenverbrauch von 57,5 Molen zu rechnen war, da die Bedingungen dafür sich am besten einhalten ließen.

Bevor natürliche Rohphosphate untersucht wurden, kamen wieder Modellversuche an die Reihe, wie sie in ähnlicher Weise seinerzeit für die gravimetrischen Bestimmungen verwendet wurden²⁾. Aus der Tabelle XI (S. 399) ist zu ersehen, daß hier die Ergebnisse im allgemeinen gut sind. Sie

¹⁾ Diese Ztschrft. 111, 241, 244 (1937/38). — ²⁾ Diese Ztschrft. 110, 321, 329 (1937).

sind für gewöhnlich etwas höher als die gravimetrisch gefundenen Werte, die mit dem berechneten Wert gut übereinstimmen. Dabei geht aus den Befunden der folgenden Abhandlung¹⁾ hervor, daß die Fällungen für gewöhnlich erst nach 2—3 Stdn. nahezu vollständig sind, wobei die Vollständigkeit der Fällung sich anscheinend mit wachsender Menge und Anzahl der verschiedenen Ionenarten verzögert. Es ist demnach mit einem gewissen Fehlerausgleich zu rechnen, der die Zeitdauer der Analysen herabsetzt, ohne jedoch die günstigen Ergebnisse der reinen Phosphatlösungen zu erreichen.

Tabelle X.

Fällungen aus der üblichen Pipette mit abgesprengter Spitze.

Unter Abspülen des Thermometers				Normale Fällung			
Temperatur vor der Fällung ° C	1. Reihe	2. Reihe gefunden		gefällt nach* Min.	entsprechend etwa ° C	gefunden	
	gefunden % P_2O_5	a % P_2O_5	b % P_2O_5			a % P_2O_5	b % P_2O_5
100	—	52,18	52,03	—	—	—	—
—	—	—	—	1	95	52,15	52,17
90	52,36	52,25	52,58	2	90	52,15	—
85	52,68	52,60	52,37	3	85	52,06	52,16
80	52,66	52,54	52,47	—	—	—	—
75	52,68	52,51	52,62	5	75	52,16	52,19
70	52,97	52,81	52,91	—	—	—	—
—	—	—	—	8	65	52,21	52,18

Theoretischer Wert: 52,17% P_2O_5 .

Zum Vergleich: Fällungen aus Pipette mit normaler Spitze.

Gefällt nach* Min.	Entsprechend etwa ° C	Gefunden		
		a % P_2O_5	b % P_2O_5	c % P_2O_5
sofort	100	52,19	52,25	52,17
3	85	52,64		
5	75	52,84		
8	65	52,99		

* Zeitpunkt der Fällung nach Entfernen des Glases von der Flamme.

Die Ergebnisse bei den natürlichen Rohphosphaten zeigt Tabelle XII (S. 400). Man sieht, daß auch hier die Ergebnisse bei Filtration der Niederschläge nach $\frac{1}{2}$ Stde. vielfach schon recht gut sind, daß man aber zweck-

¹⁾ Diese Ztschrft. 114, 405 (1938).

mäßig doch 2—3 Stdn. mit dem Filtrieren wartet. Auch dann kamen aber gelegentlich bei den Rohphosphaten Fehlergebnisse der Titration vor.

Tabelle XI.

Titration von Fällungen aus Aufschlüssen von „Gesamtgemischungen“¹⁾.

Einwage: 0,1 g Rohphosphat in 10 ccm Analysenlösung entsprechend.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,57 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

Für 57,5 Mole NaOH entspricht 1 ccm 0,25 n-Natronlauge 0,61755 mg P₂O₅.

Fällung filtriert nach Stdn.	Zurück- titriert mit 0,25 n-Salz- säure ccm	Verbraucht 0,25 n- Natronlauge ccm	Gefunden		Aufschluß
			titrimetrisch % P ₂ O ₅	gravi- metrisch* % P ₂ O ₅	
1/2	14,90	64,67	39,70	39,65	A, ohne TiO ₂
1/2	14,94	64,63	39,68	39,66	
16	14,75	64,82	39,80		
16	14,73	64,84	39,81		B, ohne TiO ₂
1/2	14,92	64,65	39,69	39,65	
1/2	14,90	64,63	39,70		
24	14,37	65,20	40,03		
24	14,38	65,19	40,02		
1	14,78	64,79	39,78	39,67	C, ohne TiO ₂
1	14,79	64,78	39,77	39,69	
1 1/2	14,81	64,76	39,76		
1 1/2	14,77	64,80	39,78		
2	14,73	64,84	39,81		
2	14,73	64,84	39,81		D, ohne TiO ₂
1/2	15,37	64,20	39,41	39,20**	
1	15,35	64,22	39,43	39,21**	
2	15,26	64,31	39,48	39,44**	
3	14,92	64,65	39,69	39,69**	
22	14,83	64,74	39,74	39,69**	
1/2	15,15	64,42	39,55	39,68*	E, mit TiO ₂
1	15,17	64,40	39,54		
2	15,26	64,31	39,48		
3	15,38	64,19	39,41		
1/2	15,20	64,37	39,52	39,65	F, mit TiO ₂
1	15,14	64,43	39,55		
2	15,25	64,32	39,49		
3	15,22	64,35	39,51		
18	15,02	64,55	39,63		

* Nach Stehen über Nacht filtriert; theoretischer Wert: 39,65% P₂O₅.

** Bei den entsprechenden Zeiten wurden diese Werte gravimetrisch gefunden (vgl. die nachfolgende Abhandlung).

¹⁾ Diese Ztschrft. 110, 329 (1937).

Tabelle XII.

Titration von Fällungen aus Rohphosphataufschlüssen.

Einwage: 0,1 g Rohphosphat in 10 ccm Analysenlösung.

Vorgelegt: 40 ccm etwa 0,5 n-Natronlauge = 79,57 ccm 0,25 n-Natronlauge (Phenolphthaleinfaktor).

Für 57,5 Mole NaOH entspricht 1 ccm 0,25 n-Natronlauge 0,61755 mg P_2O_5 .

Art des Phosphates	Gefunden titrimetrisch bei Filtration der Fällung nach			Gefunden gravime- trisch nach Stehen über Nacht % P_2O_5
	$\frac{1}{2}$ —1 Stde. % P_2O_5	3 Stdn. % P_2O_5	18—24 Stdn. % P_2O_5	
Constantine-Phosphat .	29,35	29,49	29,49	29,33
Gafsa-Phosphat	29,55	29,70	29,69	29,37
Kalaa-Djerda-Phosphat	36,62	36,86	36,85	36,99
Kosseir-Phosphat	31,34	31,47	31,67	31,39
Makatea-Phosphat	26,58	26,85	26,85	26,69
Ocean-Phosphat	(39,56)	(39,54)	39,81	40,04; 40,01 40,00
Apatit-Konzentrat 1 ..	38,78	38,91	(39,20)	38,78
Apatit-Konzentrat 2 ..	38,62	38,78	38,97	38,65
Kola-Phosphat 1	30,37	30,45	30,41	30,10
Kola-Phosphat 2	30,49	30,69	30,68	30,50

Die Versuche mit Rhenianaphosphaten, die schon in Tabelle III (S. 389) wiedergegeben sind, wurden unter den neuen Gesichtspunkten wiederholt. Es wurden nunmehr ebenfalls 57,5 Mole NaOH verbraucht. Die neuen Ergebnisse sind aus Tabelle XIII (S. 401) zu erschen.

Zum Schluß handelte es sich darum, noch festzustellen, inwieweit man die Mengen an Ammoniumnitrat, Alkohol und Formalin herabsetzen kann, ohne eine Störung der Analyse befürchten zu müssen.

Zum Überspülen des Niederschlags braucht man etwa 100 ccm Ammoniumnitratlösung. Die Tabelle XIV (S. 401) zeigt, daß man bei gleichbleibender Alkoholmenge damit keine genügende Auswaschung erreicht. Man wird also zweckmäßigerweise mit 130—150 ccm Ammoniumnitratlösung waschen, um den Niederschlag vollkommen von dem anhaftenden stark sauren Reagens zu befreien, so daß mit Alkohol nur noch das restliche schwach saure Ammoniumnitrat zu verdrängen ist.

Alsdann wurde versucht, auch die Menge des Alkohols herabzusetzen. Wie aus Tabelle XV (S. 402) hervorgeht, genügen 30 ccm statt 60 ccm nicht. Es wurde darauf verzichtet, die dazwischen liegende Grenze zu finden, nachdem gefunden worden war, daß 30 ccm des konz. Alkohols

mit 30 *ccm* Wasser verdünnt dieselben Ergebnisse lieferten wie 60 *ccm* des konz. Alkohols. Das bedeutet einen ziemlichen Vorteil. Es wird sich zwar empfehlen, die Menge des Waschalkohols bei etwa 60 *ccm* zu belassen, da der geringe Säuregehalt der Ammoniumnitratlösung restlos entfernt werden muß; man wird aber mit noch stärker verdünntem Alkohol arbeiten können, z. B. 25%igem. Dabei ist jedoch zu beachten, daß Wasser oder wäßrige Lösungen von Natriumsulfat zu Molybdänsäureabspaltung des Niederschlags führen¹⁾. Die Verdünnung hat also ihre Grenzen. Bei größerem Alkoholverbrauch könnten die alkoholischen Waschfiltrate wohl leicht aufgearbeitet werden.

Tabelle XIII.

Titration der Fällungen von Auszügen einiger Rhenaniaphosphatproben mit Petermannscher Lösung.

Einwage: 0,1 *g* Rhenaniaphosphat in 10 *ccm* Lösung entsprechend.
(Im übrigen siehe Tabelle XII.)

Probe	Gefunden titrimetrisch bei Filtration der Fällung nach			Gefunden gravimetrisch nach Stehen über Nacht % P_2O_5
	$\frac{1}{2}$ Stde. % P_2O_5	3 Stdn. % P_2O_5	Stehen über Nacht % P_2O_5	
1	27,58	27,61	27,59	27,58, 27,56, 27,59
2	24,08	24,07	24,10	23,97, 24,05, 24,03
3	23,20	23,20	23,21	23,17
4	23,72	23,71	23,73	23,61
5	23,99	—	24,01	23,87
6	23,96	23,98	23,98	23,84, 23,81
7	29,62	—	29,74	29,61

Tabelle XIV.

Waschen der Niederschläge mit verschiedenen Mengen Ammoniumnitratlösung.

Einwage: 0,05 *g* KH_2PO_4 in 10 *ccm* Analysenlösung.

Waschflüssigkeit <i>ccm</i>	Gefunden % P_2O_5	Gehalt % P_2O_5
102	53,01	52,17
106	52,97	
112	52,59	
118	52,27	
130	52,20	
138	52,23	
148	52,22	

¹⁾ Diese Ztschrft. 111, 241, 245 (1937/38).

Tabelle XV.

Waschen der Niederschläge mit wechselnden Mengen Alkohol
verschiedener Konzentration.

Menge der Ammoniumnitratlösung: 130–135 *ccm*.

Einwage: 0,05 *g* KH_2PO_4 in 100 *ccm* Analysenlösung.

Alkoholmenge <i>ccm</i>	Stärke des Alkohols %	Gefunden % P_2O_5	Gehalt % P_2O_5
60	99,5	52,20	52,17
32	99,5	52,53	
30	99,5	52,59	
60	50	52,28	
63	50	52,18	
60	50	52,27	
65	50	52,26	
64	50	52,25	
50	50	52,09*	
100	25	52,22	
58	25	52,04*	

* Diese Versuche wurden mit anderen Maßlösungen ausgeführt; daher hier die geringen Abweichungen nach unten im Gegensatz zu den anderen Werten.

Tabelle XVI.

Zugabe von verschiedenen Mengen Formalinlösung nach Auflösung
der Niederschläge in Natronlauge.

Zum Waschen wurden 130–150 *ccm* Ammoniumnitratlösung und
60 *ccm* 50%igen Alkohols verwendet.

Einwage: 0,05 *g* KH_2PO_4 in 10 *ccm* Analysenlösung.

Formalin-Lösung <i>ccm</i>	Gefunden % P_2O_5	Gehalt % P_2O_5
15	52,18	52,17
15	52,27	
15	52,25	
12	52,17	
12	52,53	
10	52,60	
10	52,43	
8	52,80	
20	52,14	

Schließlich wurde noch die Menge des Formalins geändert. Es geht aber aus Tabelle XVI hervor, daß die bisher angewendete Menge von 15 *ccm* Formalin (einer Lösung von 35 Volumprozent) besser nicht

verkleinert werden, ja bei Niederschlagsmengen über 1 g (bei hochprozentigen Rohphosphaten) sogar besser auf 20 ccm erhöht werden sollte.

In Tabelle XVII sind schließlich noch einige Ergebnisse nach der endgültigen Vorschrift zusammengestellt, wobei die obere Grenze des Stehenlassens von 3 Stdn. allgemein eingehalten worden ist. Es empfiehlt sich demnach, Niederschläge von Rohphosphaten nach etwa 1 Stde., Fällungen von Rhenaniaphosphaten nach 2—3 Stdn. abzufiltrieren.

Tabelle XVII.

Art des Phosphates	Gefunden titrimetrisch % P_2O_5	Gefunden gravimetrisch % P_2O_5
Monokaliumphosphat ..	52,18 52,14 52,25	52,17 52,19
Rhenaniaphosphat 1a ..	23,64	23,65
„ 1b ..	23,66	23,66
„ 2 ...	23,89	23,88; 23,92
„ 3 ...	24,12	23,95
Rohphosphat 1	28,94	28,80; 28,77
„ 2	39,08	38,89; 38,91

Auf Grund der beschriebenen Ergebnisse empfiehlt sich folgende Arbeitsvorschrift zur Phosphorsäurebestimmung auf titrimetrischem Wege.

Die Fällung der Phosphorsäure wird in der bereits angegebenen Weise ausgeführt¹⁾, jedoch in diesem Fall mit der Einschränkung, daß sie in längstens 2 Min. nach Entfernen des Glases von der Flamme erfolgt sein sollte.

Nach 1—3stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag durch ein gehärtetes Filter, wobei man zum Schutz gegen Reißen des Filters beim Absaugen zweckmäßig einen Siebkonus in die Spitze eines einfachen Glastrichters setzt, und spült den Kolbeninhalt unter Auswaschen mit etwa 130—150 ccm Ammoniumnitratlösung²⁾ vollständig auf das Filter, das man nur etwa zur Hälfte füllt, da die Niederschläge Neigung zum Klettern haben. Alsdann wäscht man mit etwa 60 ccm 50%igem oder auch stärkerem Alkohol nach. (Der zum Schluß ablaufende Alkohol muß jetzt säurefrei sein.) Das ausgewaschene Filter bringt man nun wieder in einen (Weithals-)Erlenmeyerkolben, dann läßt man 40 ccm 0,5 n-Natronlauge³⁾ zulaufen und verschließt den Kolben. Unter leichtem Um-

¹⁾ Diese Ztschrft. 110, 336 (1937). — ²⁾ a. a. O. S. 338. — ³⁾ Diese Menge wird auf 0,25 n-Natronlauge umgerechnet.

schütteln löst sich der gelbe Niederschlag klar und farblos auf. Man gibt jetzt sofort 15 ccm¹⁾ unter Zusatz von Phenolphthalein neutralisierter Formalinlösung (35 Volumprozent) hinzu, schüttelt den wieder verschlossenen Kolben einige Male um und titriert dann mit 0,25 n-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung.

Der Verbrauch von 1 ccm 0,25 n-Natronlauge entspricht einem Gehalt von 0,61755 mg P_2O_5 .

Zusammenfassung.

Zunächst wurde auf Grund von Versuchen mit Monokaliumphosphat nach Angaben über die Zeit, die in diesem Fall zur quantitativen Fällung des Ammoniumphosphormolybdates nötig ist, und über geeignete Filter eine Arbeitsweise beschrieben, die gestattet, Phosphorsäurebestimmungen mit genügender Genauigkeit rasch und einfach auszuführen, wenn man bestimmte Bedingungen einhält.

Es wurde gezeigt, daß die Titration der Phosphorsäure mit Natronlauge und Phenolphthalein auch in Gegenwart von Molybdänsäure normal verläuft. Der höhere Laugenverbrauch von 57,5 und 58,5 Molen NaOH je 1 Mol P_2O_5 (berechnet werden 56,5 Mole) ist daher auf verschiedene Konstitution des Ammoniumphosphormolybdates zurückzuführen, zumal nach Erhitzen auf Temperaturen, bei denen noch keine Verluste an Phosphorsäure und Molybdänsäure stattfinden konnten, der Laugenverbrauch die berechnete Menge erreicht.

Auffälligerweise entsprach der Laugenverbrauch jetzt 58,5 Molen, früher dagegen 57,5 Molen. Es wurde dann bei wäßrigen Monokaliumphosphatlösungen festgestellt, daß bei Temperaturen der Lösungen vor Zugabe des Fällungsreagenses über etwa 85° C 57,5 Mole, darunter 58,5 Mole NaOH verbraucht wurden. Bei anderen Proben waren die Verhältnisse nicht so klar; es wurden dort vorwiegend 57,5 Mole verbraucht. Möglicherweise machen sich noch andere Einflüsse geltend.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen ergaben, wie schon früher gezeigt wurde, in allen Fällen dieselben Werte, allerdings unter der Voraussetzung, daß vorschriftsmäßig gefällt wurde; sonst wurden die Auswägen mit fallenden Ausgangstemperaturen in unregelmäßiger Weise höher.

Die weiteren Untersuchungen wurden so ausgeführt, daß mit Sicherheit ein Laugenverbrauch von 57,5 Molen zu erwarten war. Es ergab sich namentlich bei den Rohphosphaten (bei denen gravimetrische Bestimmungen zweckmäßig über Nacht stehen blieben), daß die Ergebnisse meist etwas zu hoch ausfielen und daß daher auf Grund eines Fehlerausgleiches

¹⁾ Bei hochprozentigen Rohphosphaten, die mehr als 1 g Niederschlag ergeben, nimmt man besser 20 ccm Formalinlösung.

die Filtrationen zur Titration schon früher erfolgen können, als der vollständigen Ausfällung entsprechen würde. Es zeigte sich auch hier wieder, daß man zwar für viele Fälle das Titrationsverfahren gut anwenden kann, daß es aber zweckmäßig ist, es durch häufige gravimetrische Bestimmungen zu überwachen. Es darf auch nicht vergessen werden, daß wechselnde Raumtemperaturen, wie auch verschieden rasches Nachlaufen der Büretten u. a. m. die Genauigkeit der Ergebnisse ebenfalls beeinflussen, so daß für wichtige Analysen die gravimetrische Bestimmung in jedem Fall vorzuziehen ist.

Zum Schluß wurde noch untersucht, inwieweit die bisher vorgesehenen Mengen an Ammoniumnitrat, Alkohol und Formalin noch herabgesetzt werden konnten. Daraufhin wurde die endgültige Arbeitsvorschrift angegeben.

Phosphorsäurebestimmung in Apatiten im Vergleich mit anderen Rohphosphaten.

Von

Walther Spengler.

Aus der Analytischen Abteilung des Zentral-Laboratoriums
der Kali-Chemie A.-G., Berlin.

[Eingegangen am 13. August 1938.]

Vor einiger Zeit wurde schon kurz darüber berichtet¹⁾, daß sich die Phosphorsäuregehalte von Apatiten bei Aufschluß mit Schwefelsäure wie in den übrigen Rohphosphaten durch Auswägen der mit 2%iger, schwach salpetersaurer Ammoniumnitratlösung und dann mit Aceton gewaschenen und im Vakuum getrockneten Ammoniumphosphormolybdat-Fällungen richtig bestimmen lassen. Beobachtungen, die im Zusammenhang mit den Versuchen über die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure (siehe vorhergehende Abhandlung) gemacht wurden, sowie erhebliche Unterschiede in den Befunden verschiedener Untersuchungsstellen ließen es angebracht erscheinen, auf diese Angelegenheit noch etwas näher einzugehen.

Zu diesem Zweck wurde wieder eine „Mischung“²⁾ hergestellt, die möglichst alle Bestandteile eines solchen Rohphosphates, einschließlich etwa 0,8% Titandioxyd, in ungefähr natürlichem Verhältnis enthielt. Der Schwefelsäureaufschluß wurde in bekannter Weise³⁾ ausgeführt. Das ausgefällte Ammoniumphosphormolybdat sollte nun auch hier möglichst bald abfiltriert werden. Dabei zeigte es sich, daß die Fällung nach $\frac{1}{2}$ Stde. im Gegensatz zu den Befunden bei wäßrigen Lösungen von

¹⁾ Diese Ztschrft. 110, 321, 332 (1937). ²⁾ Diese Ztschrft. 110, 321, 329 (1937). — ³⁾ a. a. O.

Monokaliumphosphat noch nicht vollständig war. Es wurden daher Versuche ausgeführt, bei denen die Niederschläge nach verschieden langem Stehen filtriert wurden (Tabelle I). Aus diesen geht hervor, daß die Fällung zwar erst nach längerer Zeit, sicher nach Stehen über Nacht vollständig ist, daß aber die Ergebnisse im allgemeinen nach 2—3 Stdn. schon recht brauchbar sind. Die Streuung der Ergebnisse ist dann allerdings etwas größer als sonst. Bei zu langem Stehen besteht aber die Gefahr, daß vorher noch in Lösung befindliche Bestandteile, die schwerer lösliche Verbindungen zu bilden vermögen, allmählich doch noch zu geringen Nachfällungen führen können. Diese Gefahr ist freilich gering, wenn die Fluorverbindungen, wie schon früher erwähnt worden ist¹⁾, durch das Kochen mit Schwefelsäure ausgetrieben sind; außerdem wird bei dem kleinen Faktor für P_2O_5 eine solche („zusätzliche“) Fällung ebenfalls nur zu 3% ihres Gewichtes in Rechnung gestellt. Für genaue gravimetrische Bestimmungen empfiehlt es sich demnach, abends zu fällen und am andern Morgen zu filtrieren²⁾; dann erhält man aber auch sehr gute Ergebnisse.

Tabelle I.

Untersuchung der Gesamtmischung mit Titansäurezusatz (39,65% P_2O_5).
Verschiedene Absitzdauer der Fällungen.

Fällung filtriert nach Stdn.	Gefunden gravimetrisch in den Aufschlüssen A, B und C % P_2O_5	
½	A: 39,21; 39,27; B: 39,44; 39,40;	
1	B: 39,49; C: 39,40;	
2	B: 39,50; C: 39,58;	
3	B: 39,44; C: 39,53;	
18	C: 39,65;	
22	A: 39,77; 39,74; B: 39,68	

Die titrimetrische Bestimmung wird durch diese Verzögerung der vollständigen Ausfällung weniger gestört (siehe vorhergehende Abhandlung), da hierbei ein gewisser Fehlerausgleich zustande kommt, der auch bei kürzerem Stehenlassen der Fällungen zu recht brauchbaren Ergebnissen führen kann.

Die zum Vergleich durchgeführte Untersuchung der erwähnten Mischung ohne Titansäure ergab, daß auch hier eine Verzögerung der Ausfällung stattfindet (Tabelle II, S. 407).

Nummehr wurden die Untersuchungen auf die natürlichen Phosphate übertragen. Die in Tab. III (S. 407) zusammengestellten Ergebnisse zeigen ebenfalls, daß sich die Ausfällung ganz allgemein bei den Rohphosphaten

¹⁾ a. a. O. — ²⁾ Wie bereits vorgeschlagen wurde.

Tabelle II.

Untersuchung der Gesamtmischung ohne Titansäurezusatz (39,65% P_2O_5).
Verschiedene Absitzdauer der Fällungen.

Fällung filtriert nach Stdn.	Gefunden gravimetrisch in den Aufschlüssen A bis C % P_2O_5
$\frac{1}{2}$	A: 39,41;
1	A: 39,43;
2	A: 39,48;
3	A: 39,69;
18	B: 39,67; 39,69;
22	A: 39,74;
24	C: 39,65; 39,66

Tabelle III.

Untersuchung von natürlichen Rohphosphaten.
Verschiedene Absitzdauer der Fällungen.

Phosphat	Gefunden, wenn Fällung filtriert nach			Gefunden in Parallel-Auf- schlüssen nach Stehen der Fällungen über Nacht* % P ₂ O ₅
	½ Stde.	3 Stdn.	18—22 Stdn.	
	% P ₂ O ₅	% P ₂ O ₅	% P ₂ O ₅	
A. Apatite:				
Konzentrat 1 . . .	38,55	38,62	38,78	38,76
„ 2 . . .	38,39	38,45	38,65	38,64; 38,65
Kola-Phosphat 1 . .	30,01	30,02	30,10	30,04; 30,07; 30,02; 30,04
„ 2 . . .	30,16	30,49	30,50	30,41; 30,43
B. sonstige Phosphate:				
Constantine- Phosphat	28,98	29,03	29,33	
Gafsa-Phosphat . .	29,12	29,26	29,37	
Kalaa-Djerda- Phosphat	36,60	36,73	36,99	
Kosseir-Phosphat .	31,01	31,23	31,39	
Makatea-Phosphat .	26,38	26,50	26,69	
Ocean-Phosphat . .	39,26	39,22	40,00	
			40,04	
			40,01	

* Die in der letzten Spalte aufgeführten Ergebnisse zeigen die geringe Streuung.

verzögert. Bei Rhenaniaphosphat-Auszügen mit Petermannscher Lösung, die zum Vergleich herangezogen wurden, war dagegen keine nennenswerte Verzögerung festzustellen. Nach 3 Stdn. war die Fällung zum Teil fast vollständig (Tabelle IV).

Tabelle IV.
Untersuchung von Rhenaniaphosphaten.
Verschiedene Absitzdauer der Fällungen.

Probe	Gefunden, wenn die Fällung filtriert wurde nach		
	$\frac{1}{2}$ Stde. % P_2O_5	3 Stdn. % P_2O_5	18—22 Stdn. % P_2O_5
1a	27,47	27,51	27,54; 27,56; 27,59
1b	27,47	27,54	27,58
2	23,92	23,88	23,97
3	23,05	23,06	23,17

Charakteristisch für die Kola-Apatite ist der hohe Titandioxydgehalt, dem besondere Beachtung geschenkt wurde. Auf den Umstand, daß Fällungen von Titansäure beträchtliche Mengen Phosphorsäure niederschlagen können [etwa im Verhältnis (1:1)], wurde auch von uns schon hingewiesen¹⁾. Wir stellten nunmehr Untersuchungen über den Verbleib der Titansäure an. Bei den Modellversuchen waren 40 mg geglühtes Titandioxyd zugesetzt worden. In der Aufschlußlösung fanden sich jeweils 28 mg. Ein Blindversuch, bei dem die 40 mg Titandioxyd für sich allein mit der üblichen Menge Schwefelsäure aufgeschlossen wurden, ergab, daß nur 29 mg in Lösung gegangen waren. Demnach bleiben die durch den Aufschluß in Lösung gegangenen Mengen Titansäure unter den üblichen Arbeitsbedingungen in Lösung und führen so zu keinem „Festhalten“ von Phosphorsäure. Sollte aber bei der Fällung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat durch die Verdünnung und durch das Erhitzen im Verein mit längerem Stehen doch die Titansäure nachträglich sogar vollständig ausfallen, so würde bei einem Gehalt von 0,8% TiO_2 das Ergebnis um höchstens 0,03% zu hoch werden. Diese Abweichung bleibt innerhalb der Fehlergrenzen.

Nunmehr könnte nur noch der Einwand erhoben werden, daß die beim Aufschluß nicht gelösten titanhaltigen und dunkelgefärbten Bestandteile ebenfalls noch Phosphorsäure enthielten, zumal die Kola-Phosphate z. B. oft mehr als 10% in Salzsäure unlösliche Bestandteile haben. Es wurde daher ein nicht besonders fein zerriebenes Kola-Phosphat in der üblichen Weise mit Schwefelsäure aufgeschlossen und der Kolbeninhalt auf 500 ccm verdünnt. Alsdann wurde filtriert und der Rückstand

¹⁾ a. a. O.

mit heißem Wasser¹⁾ gewaschen, wobei der ausgefallene Gips größtenteils entfernt wurde. Nach Veraschen des Rückstandes samt Filter und Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure wurde mit Soda aufgeschlossen; die Schmelze wurde mit Schwefelsäure zersetzt. Gefunden wurde noch 0,10% P_2O_5 ; eine geringe Trübung enthielt keine Phosphorsäure mehr. In einer im Achatmörser noch feiner zerriebenen Probe wurden noch 0,12% P_2O_5 gefunden. Bei Apatitkonzentrat gingen beim Schwefelsäureaufschluß mehr als 99% der Einwage in Lösung. Der unlösliche Anteil enthielt in diesem Fall noch 0,08% P_2O_5 .

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Phosphorsäurebestimmung in Apatiten sich nach dem vorgeschlagenen Verfahren genau so einfach gestaltet, wie bei den andern Rohphosphaten. Da allem Anschein nach der beim Aufschluß mit Schwefelsäure nicht erfaßte geringe Phosphorsäurerest ziemlich gleichmäßig 0,1% P_2O_5 ausmacht, so dürfte er für gewöhnlich ohne weiteres in Rechnung zu stellen sein. Man erhält dann ohne Mehraufwand an Zeit und Arbeit sehr genaue Ergebnisse, worauf auch die gute Übereinstimmung der Parallelaufschlüsse von Apatiten (siehe Tabelle III, S. 407) hinweist.

Konduktometrische Bestimmung von seleniger Säure mit Blei-Ion.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Universität Cluj.

[Eingegangen am 21. Juli 1938.]

In einer früheren Arbeit²⁾ konnte ich zeigen, daß die Selensäure konduktometrisch in neutralen Lösungen mit Blei- und Barium-Ion bestimmt werden kann, wenn Äthylalkohol zugegen ist, da auf diese Weise die Löslichkeit des Barium- bzw. Bleiselenats in Wasser genügend vermindert wird.

Da das Bleisalz der selenigen Säure wesentlich unlöslicher ist als das der Selensäure, so ist eine konduktometrische Bestimmung der selenigen Säure in vorteilhafter Weise möglich.

R. Berg und M. Teitelbaum³⁾ empfehlen die selenige Säure als ein spezifisches Reagens für die Metalle der IV. Gruppe des periodischen Systems; außerdem weisen sie auf die Bildung mehr oder weniger schwer löslicher Verbindungen mit Quecksilber, EisenIII, Wismut, Titan usw. hin.

¹⁾ Gegen Schluß wurde ganz schwach mit Salpetersäure angesäuert.

— ²⁾ Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrift. 102, 28 (1935). — ³⁾ Ztschrift. f. anorg. Chem. 189, 101 (1930); vgl. diese Ztschrift. 83, 210 (1931).

Analytisch ist hierzu zu bemerken, daß die Bildung der unlöslicheren Verbindungen von Wismut, Titan, Zirkon, Thorium usw. zu deren Bestimmung dienen könnte.

Hans Th. Bucherer und F. W. Meier¹⁾ zeigen, daß das Bleiselenit in saurem Medium nicht ausfällt, aber quantitativ in Gegenwart von Natriumacetat abgeschieden wird. Sie bestimmen unter geeigneten Bedingungen mit Hilfe der Filtrationsmethode die selenige Säure als Bleiselenit.

Durch die Untersuchung der Bildungsbedingungen des Bleiselenits in Abwesenheit von Alkaliacetat konnte ich feststellen, daß eine quantitative Fällung stattfindet, wenn der p_H -Wert nahe um 8 schwankt.

Diese Bedingung erlaubt eine quantitative konduktometrische Bestimmung der selenigen Säure, so daß die Einführung eines neuen Elektrolyten, der die Empfindlichkeit einer konduktometrischen Methode vermindert, nicht mehr nötig ist. Allein dadurch, daß — falls die Lösung sauer ist — sie bis zum p_H -Wert des Alkaliselenits (8,5—9) neutralisiert wird, kann sie weiter mit Bleinitrat titriert werden. Dieses Bleisalz ist in der Konduktometrie besonders empfohlen.

Tabelle I.

Titration einer etwa 0,01 m- Na_2SeO_3 -Lösung.

0,25 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung ccm	$\frac{a}{1000 - a}$
0	7544
0,2	7668
0,4	7825
0,6	7986
0,8	8149
1,0	8349
1,2	8519
1,4	8727
1,6	8904
1,8	9194
2,0	1,0121
2,2	1,1097
2,4	1,2075
2,6	1,2985
2,8	1,3866
3,0	1,4691

Tabelle II.

Titration einer etwa 0,01 m- Na_2SeO_3 -Lösung.

0,25 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung ccm	$\frac{a}{1000 - a}$
0	7953
0,2	8083
0,4	8248
0,6	8450
0,8	8622
1,0	8797
1,2	8939
1,4	9120
1,6	9305
1,8	9531
2,0	1,0534
2,2	1,1552
2,4	1,2573
2,6	1,3585
2,8	1,4570
3,0	1,5510

Knickpunkt bei 1,80 ccm
 Na_2SeO_3 gefunden 0,07794 g
 Na_2SeO_3 berechnet 0,07840 g

Knickpunkt bei 1,80 ccm
 Na_2SeO_3 gefunden 0,07794 g
 Na_2SeO_3 berechnet 0,07840 g

¹⁾ Diese Ztschrift. 83, 351, 355 (1931).

Unter diesen Bedingungen kann man die selenige Säure auch mit Erfolg als Reagens in der elektrometrischen Maßanalyse benutzen.

Arbeitsweise:

Man fügt zur Lösung des Alkaliselenits unter stetem Umrühren das Reagens aus einer Mikrobürette hinzu. Das Bleiselenit ist anfänglich als eine schwache Opalescenz zu erkennen; nachher tritt ein amorpher Niederschlag auf, der nur durch Schütteln und Hinzufügen von neuem Reagens sich in einen krystallinischen Niederschlag umwandelt. Das Krystallisieren vollzieht sich schnell beim Äquivalenzpunkt.

Die Leitfähigkeit nimmt bis zum Äquivalenzpunkt nur wenig, nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes viel stärker zu; beim Hinzufügen des Reagenses bekommt die Leitfähigkeit sofort einen konstanten Wert. Dadurch kann die Titration in 8—10 Min. ausgeführt werden.

Die konduktometrische Titration wurde nach dem gewöhnlichen Abhörverfahren und bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Tabelle III.

Titration einer etwa 0,004 m- Na_2SeO_3 -Lösung.

0,25 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung ccm	a 1000 — a
0	9194
0,1	9417
0,2	9585
0,3	9920
0,4	1,0161
0,5	1,0450
0,6	1,0704
0,7	1,0921
0,8	1,1142
0,9	1,1834
1,0	1,3148
1,1	1,4450
1,2	1,5640
1,3	1,6950
1,4	1,8250
1,5	1,9330
1,6	2,0490

Knickpunkt bei 0,85 ccm
 Na_2SeO_3 gefunden 0,03680 g
 Na_2SeO_3 berechnet 0,03684 g

Tabelle IV.

Titration einer etwa 0,002 m- Na_2SeO_3 -Lösung.

0,25 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung ccm	a 1000 — a
0	9646
0,1	1,0000
0,2	1,0408
0,3	1,0790
0,4	1,1322
0,5	1,3529
0,6	1,6040
0,7	1,8650
0,8	2,1150
0,9	2,3560
1,0	2,6530

Knickpunkt bei 0,42 ccm
 Na_2SeO_3 gefunden 0,01818 g
 Na_2SeO_3 berechnet 0,01840 g

Die Tabellen I—IV (S. 410/411) mit den erhaltenen Werten für verschiedene Konzentrationen zeigen, daß die Methode eine genaue Bestimmung auf diesem Wege erlaubt.

Die vorliegende Methode ist einerseits durch die einfache Titration, anderseits durch die Unlöslichkeit des Bleiselenits ausgezeichnet, besitzt also Vorteile gegenüber den bis jetzt bekannten Verfahren, sowohl durch ihre Schnelligkeit als auch durch ihre Genauigkeit.

Das umgekehrte Verfahren, die Bestimmung des Blei-Ions mit seleniger Säure, erfordert besondere Bedingungen, die ich in einer weiteren Veröffentlichung angeben werde, wegen des bei der Fällung vorhandenen Überschusses an Blei-Ionen. Eine ähnliche Bestimmung des Wismuts sowie derjenigen Elemente, die sonst noch unlösliche Selenite bilden, ist ebenfalls in Ausarbeitung.

Potentiometrische Bestimmung von seleniger Säure mit Blei-Ion

unter Benutzung von Elektroden dritter Art.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

Universität Cluj.

[Eingegangen am 21. Juli 1938].

Die konduktometrische Untersuchung¹⁾ von seleniger Säure mit Blei-Ion zeigte uns, daß das Bleiselenit die Eigenschaft besitzt, auch aus Lösungen von sehr kleiner Konzentration sofort auszufallen. Diese Eigenschaft könnte neben der Unlöslichkeit des Bleiselenits²⁾ in schwach alkalischer Lösung die potentiometrische Bestimmung der selenigen Säure mit einem Bleisalz bei Benutzung einer passenden Elektrode erlauben.

J. F. Norris und H. Fay³⁾ bestimmten die selenige Säure indirekt, indem sie einen Überschuß von Natriumthiosulfat benutzten und nachher den Überschuß des Reagenses mit Jodlösung zurücktitrierten. H. H. Willard und Florence Fenwick⁴⁾ bestimmten die selenige Säure potentiometrisch mit Titanosulfat als Titerflüssigkeit unter Benutzung eines von ihnen gefundenen bimetalischen Elektrodensystems. O. Tomiček⁵⁾ prüfte diese Methode der Selenbestimmung unter Anwendung

¹⁾ Raluca Ripan-Tilici, diese Ztschrft. **114**, 409 (1938). — ²⁾ H. Th. Bucherer und F. W. Meier, diese Ztschrft. **83**, 351, 355 (1931).

³⁾ Americ. Chem. Journ. **23**, 119 (1900); vgl. diese Ztschrft. **50**, 510 (1911); siehe auch K. Someya, Ztschrft. f. anorg. Chem. **187**, 337, 346 (1930); vgl. diese Ztschrft. **85**, 284 (1931). — ⁴⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 933 (1923); vgl. diese Ztschrft. **66**, 245 (1925); siehe auch K. Someya, a. a. O. S. 338. — ⁵⁾ Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **43**, 793 (1924); siehe auch K. Someya, a. a. O. S. 339.

eines gewöhnlichen Elektrodensystems bei Verwendung von Titanochlorid als Titerflüssigkeit. In einer Untersuchung über potentiometrische Methoden bestimmte K. Someya¹⁾ ebenfalls potentiometrisch die selenige Säure, benutzte aber Kaliumjodid statt Titanochlorid oder Titansulfat und verwendete für die potentiometrische Titration ein gewöhnliches monometallisches Elektrodensystem, das aus einem blanken Platindraht und einer Normalkalomelektrode bestand.

Ich erhielt bei der direkten Titration der selenigen Säure mit einem Bleisalz durch Benutzung von Elektroden dritter Art für Messungen von Blei-Ionen-Konzentrationen gute und reproduzierbare Ergebnisse.

Elektroden dritter Art wurden von R. Luther²⁾ zur Bestimmung von Calcium-Ionen-Konzentrationen angegeben, und zwar in den Kombinationen: $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4\text{—CaSO}_4 \mid \text{CaCl}_2$, wobei Bleisulfat und Calciumsulfat als Bodenkörper auftreten.

Eine Elektrode dritter Art beruht auf der Gleichgewichtseinstellung zwischen zwei schwerlöslichen Salzen und einer Lösung. Der erste Bodenkörper ist ein unlösliches Salz mit dem Kation des Elektrodenmetalls und der zweite Bodenkörper das unlösliche Salz mit dem Anion des ersten Bodenkörpers und dem Kation der zu untersuchenden Ionen.

Hiervon ausgehend verwirklichte ich die Elektrode dritter Art mit dem System: $\text{Hg} \mid \text{HgS—PbS} \mid \text{Pb}$ in Gegenwart eines mit Quecksilber überzogenen Platindrahtes und einer Normalelektrode. In der Lösung befinden sich in Suspension Bleisulfid und Mercurisulfid als die beiden Bodenkörper.

Der erste Bodenkörper ist ein unlösliches Salz mit dem Kation des Elektrodenmetalls: das ist in diesem Falle Mercurisulfid. Der zweite Bodenkörper Bleisulfid ist das zweite unlösliche Salz mit dem Anion — S' — des ersten Bodenkörpers und dem Kation — Pb'' — des zu untersuchenden Ions in einer Natriumselenitlösung.

Die Potentialdifferenz hängt aber in letzter Linie von der Selenit-Ionen-Konzentration ab.

Will man bei einer Titration mit einer Elektrode der dritten Art gute Werte erzielen, so muß man darauf achten, daß der erste Bodenkörper unlöslicher ist als der zweite und daß beide Bodenkörper rein sind.

Der Nachteil eines solchen Systems besteht darin, daß sich das Gleichgewicht nach jeder Titration nur schwer feststellen läßt.

In der vorliegenden Untersuchung konnte ich beobachten, daß die ganz reinen, frisch hergestellten Sulfide eine schnelle Feststellung der Potentiale erlauben. Diese variieren zwar etwas mehr um den Äqui-

¹⁾ Vgl. diese Ztschrift. 85, 284 (1931). — ²⁾ Ztschrift. f. physik. Chem. 27, 364 (1899).

valenzpunkt, aber die Ablesungen geschehen schneller als bei anderen ähnlichen Bestimmungen.

Die Darstellung des Bodenkörpers.

Man leitet einen schwachen Schwefelwasserstoffstrom in eine schwach saure 0,1 m-Mercurichlorid- und Bleinitratlösung ein bis zur quantitativen Fällung der entsprechenden Sulfide. Man wäscht dann die Sulfide mit Wasser durch mehrmaliges Dekantieren und Schütteln, bis kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden ist. Zu der Alkaliselenitlösung, die sich in dem Titrationsgefäß befindet, fügt man ein Körnchen von diesen Sulfiden hinzu, führt dann den mit Quecksilber überzogenen Platindraht ein, mischt kräftig mittels des elektrischen Rührers, wie auch im Laufe der Titration, fügt dann die Reagenslösung als 0,1 m-Bleinitratlösung hinzu und wartet die Einstellung der Potentiale ab. Der Potentialsprung ist sehr groß, so daß neben einer raschen auch eine genaue Bestimmung der selenigen Säure möglich ist. Die Tabellen I—III beweisen die Genauigkeit der Methode gegenüber der konduktometrischen Bestimmung. Diese hat aber den Vorzug der kürzeren Dauer von 8—10 Min., während die potentiometrische Methode allein für die Titration 60—70 Min. erfordert.

Tabelle I.

Titration einer etwa 0,1 m- Na_2SeO_3 -Lösung.

ccm 0,1 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung V	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 104		
5	— 94		
7	— 10		
7,5	+ 20		
8,0	42		
8,2	78		
8,3	80		
8,4	85		
8,5	100	150	
8,6	600	5000	Max.
8,7	750	1500	
8,8	825		

Maximum bei 8,58 ccm
 Gefunden Na_2SeO_3 0,01486 g
 Gefunden Na_2SeO_3 durch
 konduktometrische
 Messung 0,01482 g

Tabelle II.

Titration einer etwa 0,01 m- Na_2SeO_3 -Lösung.

ccm 0,1 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung V	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 250		
5	38		
6	15		
7	+ 10		
8	20		
8,2	21		
8,3	26		
8,4	27		
8,5	55	280	
8,6	355	3000	Max.
8,7	470	1150	
8,8	520		

Maximum bei 8,59 ccm
 Gefunden Na_2SeO_3 0,01488 g
 Gefunden Na_2SeO_3 durch
 konduktometrische
 Messung 0,01482 g

Tabelle III.
Titration einer etwa 0,1 m- Na_2SeO_3 -Lösung.

ccm 0,1 m- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Lösung V	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	- 126		
5	60		
6	44		
7	+ 10		
7,5	80		
7,8	190		
7,9	250	300	
8,0	280	3400	Max.
8,1	620	800	
8,2	700		
8,3	760		

Maximum bei 8,054 ccm

Gefunden Na_2SeO_3 0,01395 g

Gefunden Na_2SeO_3 durch konduktometrische
Messung 0,01394 g

Die ähnliche Benutzung von Elektroden dritter Art bei der potentiometrischen Bestimmung der Elemente, die unlösliche Verbindungen bilden, wie Wismut, Thorium, Titan usw., führt zu weiteren Untersuchungen, die in Angriff genommen sind.

Schnellelektroanalytische Antimon-Bestimmung.

Von

S. Lj. Jovanovitch.

[Eingegangen am 5. September 1938.]

Noch Arthur Fischer hat in seinem wohlbekannten Werk auf das Bedürfnis einer schnellelektroanalytischen Methode für die Bestimmung von Antimon, mit der man auch größere Mengen dieses Metalls ohne Schwierigkeiten bestimmen könnte, hingewiesen.

Obwohl in der Literatur oft betont worden ist, daß die im Elektrolyten vorhandenen Niederschläge keinen schädlichen Einfluß auf die elektrolytische Fällung der Metalle ausüben, ist es doch allgemein üblich, die Lösungen vor der Elektrolyse zu filtrieren, insofern sie trübe sein sollten. Nach unseren Erfahrungen läßt sich das Blei in Galeniten (Bleiglanz) auch in Gegenwart von sehr großen Mengen Gangart mit gutem Erfolg elektrolytisch bestimmen.

Es ist schon aus den Arbeiten von H. J. S. Sand¹⁾ bekannt, daß sich Antimon aus schwefelsaurer Lösung bestimmen läßt und daß die Fällung um so leichter erfolgt, je konzentrierter die Schwefelsäure ist. Außerdem ist eine große Menge dieser Säure notwendig, um das Metall in Lösung zu halten. In Gegenwart von kleineren Mengen Schwefelsäure sollte die Fällung, wenn auch schwieriger, doch durchführbar sein. Antimon ist aber in verdünnter schwefelsaurer Lösung stark hydrolysiert. Da die Gangart bei der Galenitanalyse keine schädliche Wirkung gehabt hat und die Antimonfällung aus schwefelsaurer Lösung möglich ist, war nicht von vornherein ausgeschlossen, daß die direkte Elektrolyse des stark hydrolysierten Antimonsulfates mit Erfolg durchgeführt werden könnte.

Die Erwartungen sind durch Versuche in vollem Maße bestätigt worden. Die ersten Resultate sind von mir²⁾ schon früher mitgeteilt worden, während hier neue Vergleichungsergebnisse und die Anwendbarkeit der Methode veröffentlicht werden.

1 g Antimon wurde in einem 200 ccm fassenden Becherglas mit 12 ccm konz. Schwefelsäure übergossen und bei Siedetemperatur gelöst. Aus der abgekühlten Lösung krystallisierte das saure Antimonsulfat in schön ausgebildeten Krystallen aus. Die Krystalle wurden in wenig Wasser gelöst, dann wurde auf etwa 140—150 ccm verdünnt, wobei sich ein beträchtlicher Niederschlag von hydrolysiertem Antimonsulfat ausschied. Es ist besonders darauf zu achten, daß man zuerst eine klare Lösung erhält. Darauf wurde die Mischung auf 80—85° C erwärmt und mit dem Doppelnetz von Fischer unter Rühren mit dem Gitterrührer elektrolysiert. Bei Verringerung des Widerstandes wächst die Elektrodenspannung bis auf 2 Volt, ohne daß die Stromstärke einen nennenswerten Betrag erreicht. Wenn die Spannung 2 Volt erreicht hat, wächst die Stromstärke bei weiterer Verringerung des Widerstandes rasch. Es wurde bei 80—90° C mit 2 Amp. elektrolysiert. Nach kurzer Zeit hatte sich die Menge des Niederschlages merklich verringert, die Flüssigkeit begann sich zu klären, während die Spannung und die Stromstärke konstant blieben. Die Konzentration der Antimon-Ionen war noch immer konstant, d. h. es war noch immer undissoziiertes Antimonsulfat vorhanden, das weiter dissoziierte in dem Maß als metallisches Antimon durch den Strom auf die Kathode geschlagen wurde. Nach einer gewissen Zeit war der ganze Niederschlag verschwunden, und die Lösung schien nur durch die Sauerstoffbläschen, die sich an der Anode entwickelten, getrübt. Es trat jetzt eine Änderung ein. Die Stromstärke fiel etwas und die Spannung stieg von 2,4 auf 3 Volt. Die Elektrolyse wurde unterbrochen und der Rührer abgestellt. Am Boden des Becherglases lag schwarzes pulverförmiges Antimon, und aus der Lösung fällte Schwefelwasserstoff Antimontrisulfid aus.

¹⁾ Ztschrift. f. Elektrochem. 15, 238 (1909). — ²⁾ Compt. rend. 204, 686 (1937).

Die Elektrode war schwarz und das Antimon konnte leicht abgewischt werden. Man konnte aber gleich bemerken, daß sich unter der Schicht, die mit Wasser leicht abwaschbar war, eine Antimonschicht befand, die auf der Elektrode fest haftete. Diese Erscheinung ist auch bei anderen Metallen bekannt. Sie entsteht, wenn die Konzentration der Metall-Ionen bis zu einer gewissen Grenze fällt; dann steigt das Potential rasch, Wasserstoff beginnt sich mitabzuscheiden und das Metall fällt schwammig aus. Dies verhindert man entweder durch einen Depolarisator oder durch Begrenzung der Kathodenspannung. Unsere Absicht war, womöglich ohne Zusätze zu arbeiten. Da aber das Arbeiten mit begrenzter Kathodenspannung unbequem ist und die Arbeit kompliziert, wollten wir auch hiervon keinen Gebrauch machen und suchten einen Ausweg.

Das Messen der Kathodenspannung ist nur dort unbedingt notwendig, wo die Messung der Elektrodenspannung wegen der möglichen Änderungen an der Anode ungenau ist. Einfluß auf die Metallentladung hat aber nur das Potential der Kathode. Im Fall alle Änderungen an der Anode ausgeschlossen sind, ist die Messung der Spannung zwischen Anode und Kathode genügend, da die vorkommenden Änderungen ja nur von der Kathode herrühren können. Da der Elektrolyt in unserem Fall ganz einfach war und der einzige Anodenvorgang nur die Sauerstoffentwicklung sein konnte, vorausgesetzt, daß an der Anode während der Elektrolyse keine Änderungen eintraten und die Änderung der Elektrodenspannung nur von der Kathodenpotentialänderung herrührte, schien das Messen der Elektrodenspannung als genügend.

Die Tatsache, daß mit Steigerung der Elektrodenspannung bzw. des Kathodenpotentials die Stromdichte nur bis zu einem gewissen Maximum gesteigert werden kann, ist bekannt. Dies ist die Grenzstromdichte, sie kann nicht überschritten werden. Von da beginnt die Stromdichte-Potentialkurve mit der Potentialachse parallel zu verlaufen, und zwar so lange, bis das Kathodenpotential den Wert des Gleichgewichtspotentials des im Elektrolyten noch anwesenden zweiten Kations annimmt. Ist dieser Wert erreicht, so wird die Stromarbeit auf die Abscheidung beider Kationen verteilt. Will man also nur das edlere Kation niederschlagen, so darf die Grenzstromdichte nicht überschritten werden. Solange stationärer Zustand vorherrscht, ändert sich die Stromdichte nicht; fällt aber die Konzentration, so muß auch die Stromdichte verringert werden, denn jeder Konzentration entspricht eine bestimmte Grenzstromdichte.

In dem oben erwähnten Versuch bedeutet demnach die Steigerung der Elektrodenspannung den Beginn der Wasserstoffentladung, d. h. es scheint also, daß man beim Arbeiten mit konstanter Elektrodenspannung die Mitabscheidung des Wasserstoffs ohne Messung des Kathoden-

potentials mittels einer Normalelektrode bzw. der Kompensationsmethode verhindern kann.

Unsere Versuche haben diese Erwartung vollständig bestätigt und zu folgender Arbeitsweise geführt.

Das abgewogene Metall wird in einem 200 *ccm* fassenden Jenaer Becherglas in 12 *ccm* kochender konz. Schwefelsäure gelöst; gegen Ende wird die Schwefelsäure so stark erhitzt, daß sie destilliert und sich an dem den Becher bedeckenden Uhrglas kondensiert. Nach Abkühlung wird der erhaltene Krystallbrei vorsichtig in wenig Wasser gelöst und allmählich unter Umschütteln auf etwa 150 *ccm* verdünnt. Der infolge Hydrolyse sich bildende Niederschlag wird dadurch feinkörnig, was nicht ohne Einfluß auf das Aussehen des durch Elektrolyse erhaltenen Antimonüberzugs ist. Die Lösung wird nun auf 85—90° C erwärmt, der Rührer in Gang gesetzt, der Strom eingeschaltet, die Spannung auf 2,4 Volt gesteigert, wobei die Stromdichte den Wert von 3 Amp. und mehr erreicht. Will man einen schönen Überzug erhalten, so darf die Spannung von 2,4 Volt nicht überschritten werden. Nach etwa 20 Minuten hat sich der Niederschlag gelöst, man stellt die Spannung auf 2,2 Volt, spült das Uhrglas mit Wasser ab und füllt das den Anodenstiel umfassende Glasrohr von oben mehrmals mit Wasser. Nach kurzer Zeit zeigt die Spannung die Tendenz zu steigen, was unbedingt verhindert werden muß, da sonst der bis jetzt hellgraue Antimonüberzug schwarz wird, was zwar, wenn es in gewissen Grenzen bleibt, ohne merklichen Einfluß auf das Resultat ist, aber doch besser vermieden wird. Die Temperatur soll ständig 85—90° C betragen, die Spannung 2,2 Volt nicht überschreiten. Die Stromstärke fällt auf 0,3 Amp. Hat die Stromstärke diesen Wert erreicht, so ist das Antimon gefällt; man setzt die Elektrolyse aber sicherheitshalber noch weitere 30 Minuten fort, denn die letzten Reste Antimon lassen sich ziemlich schwer niederschlagen. Die Stromstärke fällt dabei meist auf 0,2 Amp. Die Elektrolyse dauert also 60—75 Minuten. Der Niederschlag wird zweimal mit Wasser, dann einmal mit Alkohol unter energischem Rühren gewaschen, wie üblich 10 Minuten bei 80—90° C getrocknet und gewogen. Wenn man den größten Teil der Säure des Elektrolysats mit Ammoniak neutralisiert hat, läßt sich Antimon mit Schwefelwasserstoff darin nicht mehr nachweisen.

Wir haben mit Antimon „Kahlbaum“ gearbeitet, das nach Angabe der Firma Kahlbaum 99,95% Sb enthält (Tabelle I, S. 419).

Durchschnittlich gefunden: 99,85% statt 99,95%. Differenz: 0,1%. Wenn die Differenz auch gering ist, deutet sie doch auf Verluste. Unsere erste, nicht sehr wahrscheinliche Annahme war, daß die Verluste durch die Bildung von Antimonwasserstoff bei der Lösung des Metalls verursacht sind. Deshalb wurde das Metall in Schwefelsäure in Gegenwart von Salpetersäure gelöst (Tabelle II, S. 419).

Tabelle I.

Nr.	Abgewogen Sb <i>g</i>	Gefunden Sb <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>	Gefunden %
1	0,9976	0,9970	— 0,6	99,94
2	1,0008	0,9984	— 2,4	99,76
3	0,9994	0,9976	— 1,8	99,82
4	1,1854	1,1840	— 1,4	99,88
5	1,0043	1,0025	— 1,8	99,82
6	1,0016	1,0000	— 1,6	99,84
7	1,0000	0,9994	— 0,6	99,94
8	1,0016	0,9995	— 2,1	99,79
9	1,0030	1,0013	— 1,7	99,83
10	1,0007	0,9994	— 1,3	99,87

Tabelle II.

Nr.	Abgewogen Sb <i>g</i>	Gefunden Sb <i>g</i>	Differenz <i>mg</i>	Gefunden %
1	1,0060	1,0054	— 0,6	99,94
2	1,0172	1,0158	— 1,4	99,86
3	0,9933	0,9930	— 0,3	99,97
4	0,9994	0,9992	— 0,2	99,98
5	1,0047	1,0021	— 2,6	99,74
6	1,0064	1,0046	— 1,8	99,82
7	0,9997	0,9984	— 1,3	99,87
8	1,0024	1,0010	— 1,4	99,86
9	0,9985	0,9964	— 2,1	99,79
10	1,0001	0,9988	— 1,3	99,87
11	1,0005	0,9982	— 2,3	99,77
12	0,9978	0,9964	— 1,4	99,86

Durchschnittlich wurden 99,86% statt 99,95% gefunden. Differenz: — 0,09%. Demnach entstehen bei der Lösung keine merklichen Verluste.

In der Literatur findet man oft die Angabe, daß Weinsäure die elektrolitische Antimonfällung sehr verzögert, sogar, daß die quantitative Fällung nicht gelingt¹⁾. Da Antimonyltartrat oft zur Analyse gelangt, haben wir versucht, das Antimon in Gegenwart von Weinsäure nach dieser Methode zu bestimmen. Das Metall wurde in Schwefelsäure gelöst; die Lösung wurde verdünnt und mit einer äquivalenten Menge (1,25 g) Weinsäure versetzt (Tabelle III, S. 420).

¹⁾ H. J. S. Sand, vgl. Ztschrift. f. Elektrochem. 15, 238 (1909).

Tabelle III.

Nr.	Abgewogen	Gefunden	Differenz	Gefunden
	Sb <i>g</i>	Sb <i>g</i>		
1	1,0011	0,9990	— 2,1	99,79
2	1,0026	1,0008	— 1,8	99,82
3	1,0000	0,9981	— 1,9	99,81
4	1,0048	1,0036	— 1,2	99,88
5	1,0025	1,0013	— 1,2	99,88
6	1,0042	1,0026	— 1,6	99,84
7	0,8326	0,8326	± 0	100,00
8	0,9987	0,9983	— 0,4	99,96

Durchschnittlich gefunden: 99,87% statt 99,95%. Differenz: — 0,08%.

In Gegenwart überschüssiger Weinsäure (3,75 g):

Tabelle IV.

Nr.	Abgewogen	Gefunden	Differenz	Gefunden
	Sb <i>g</i>	Sb <i>g</i>		
1	1,0057	1,0038	— 1,9	99,81
2	1,0019	1,0000	— 1,9	99,81
3	0,9996	0,9984	— 1,2	99,88
4	0,9647	0,9633	— 1,4	99,85

Durchschnittlich gefunden: 99,84% statt 99,95%. Differenz: — 0,11%.

In Gegenwart von überschüssigem Kalium-Natriumtartrat (6 g):

Tabelle V.

Nr.	Abgewogen	Gefunden	Differenz	Gefunden
	Sb <i>g</i>	Sb <i>g</i>		
1	1,0003	0,9996	— 0,7	99,93
2	1,0003	0,9981	— 2,2	99,78
3	1,0012	0,9990	— 2,2	99,78
4	1,0036	1,0023	— 1,3	99,87
5	1,0025	1,0012	— 1,3	99,87
6	0,9980	0,9960	— 2,0	99,80

Durchschnittlich gefunden: 99,84% statt 99,95%. Differenz: — 0,11%.

Man sieht, daß Weinsäure ebenso wie Kalium-Natriumtartrat keinen schädlichen Einfluß auf die Bestimmung des Antimons nach dieser Methode hat, und zwar weder auf die Genauigkeit noch auf die Dauer der Elektrolyse.

Da die Einwäge bei den bisherigen Analysen stets 1 g betrug, so wäre der Verlust von 1–2 mg (0,1%) auf diese Einwäge nicht viel. Sollte aber dieser Verlust bei jeder Bestimmung auftreten, so wäre diese Methode zur Bestimmung von geringen Mengen Antimon unbrauchbar. Um dies zu prüfen, haben wir auch einige Bestimmungen mit kleineren Mengen ausgeführt (Tabelle VI).

Tabelle VI.

Nr.	Abgewogen Sb g	Verloren Sb g	Differenz mg	gefunden %
1	0,2024	0,2023	+ 0,1	99,96
2	0,2013	0,2011	+ 0,2	99,96
3	0,2000	0,2007	- 0,7	99,88
4	0,2043	0,2038	+ 0,5	99,75
5	0,2017	0,2020	- 0,3	99,97
6	0,2014	0,2000	+ 0,5	99,80
7	0,2207	0,2207	± 0	100,00
8	0,2203	0,2200	+ 0,4	99,88
9	0,2200	0,2200	- 0,5	99,78

Durchschnittlich war das gefunden 99,93%, statt 99,95%. Differenz: - 0,02%.

Auf Grund dieser Resultate kann man sagen, daß sich auch dieser Methode sowohl große als auch kleine Mengen Antimon bestimmen lassen.

Im Gang der Analyse wird Antimon meist in Form von Antimontrisulfid ausgefällt. Deshalb wollten wir eine Arbeitsweise finden, die das Antimontrisulfid zur Elektrolyse bringt. Wir haben das abgewogene Menge an Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und nach Zugabe der nötigen Menge Salzsäure mit Schwefelwasserstoff getrübt. Den Niederschlag haben wir abfiltriert, was leicht gemacht werden kann mit Hilfe der Saugflasche vom Filter ins Becherglas gebracht. Der Niederschlag muß sich ohne Verluste vom Filter abspülen, sollten jedoch Spuren am Filter haften bleiben, so wäscht man sie in wenig Ammoniumsulfid und überträgt sie so in das Becherglas. Nun setzt man die nötige Menge Schwefelsäure zu, stellt das Becherglas in ein Luftbad, so daß sich das verdünnte Wasser an den Wänden des Becherglases nicht kondensieren kann. Sobald das Wasser verdunstet ist, stellt man das Becherglas auf ein Dreifuß, bestreut es mit einem Umdruck und erhitet mit starker Flamme. Das Trisulfid löst sich unter Schwierigkeit, und man kann nach obiger Methode weiter arbeiten.

Wir haben folgende Resultate erhalten:

Tabelle VII.

Nr.	Abgewogen Sb	Gefunden Sb	Differenz	Gefunden
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>mg</i>	%
1	0,6254	0,6254	± 0	100,00
2	0,5596	0,5592	— 0,4	99,93
3	0,2618	0,2620	+ 0,2	100,08
4	0,2387	0,2386	— 0,1	99,95
5	0,4989	0,4987	— 0,2	99,96
6	0,5003	0,4990	— 1,3	99,74
7	0,4990	0,4982	— 0,8	99,84

Durchschnittlich gefunden: 99,93% statt 99,95%. Differenz: — 0,02%.

Prüfung der Kaliumbromatmethode.

Von den vielen bekannten titrimetrischen Methoden ist unstreitig die einfachste und zuverlässigste Methode das Verfahren von St. Györy¹⁾ zur Bestimmung von Antimon mit Hilfe von Kaliumbromat. Man findet in der Literatur Angaben, daß sie oft geprüft worden ist; besonders wird die Arbeit von H. Nissenson und Ph. Siedler²⁾ zitiert. Wir wollen nicht näher auf diese Arbeit eingehen, müssen jedoch bemerken, daß man auf Grund dieser Arbeit hinsichtlich der Genauigkeit der Methode gar keine Schlüsse ziehen darf; erstens haben die Autoren diese Methode mit der Classenschen elektrolytischen Methode, die bekanntlich zu hohe Werte gibt, geprüft, zweitens verwendeten sie als Ursubstanz Antimonyltartrat, dessen Wassergehalt ziemlich wechselt, und schließlich benutzten sie zur

Tabelle VIII.

Angewendet KSbOC ₄ H ₄ O ₆ - Lösung*	Verbraucht KBrO ₃ -Lösung	Gefunden Sb
<i>ccm</i>	<i>ccm</i>	<i>g</i>
40,00	41,25	0,2514
40,00	41,14	0,2508
40,00	41,15	0,2508
40,00	41,15	0,2508
40,00	41,16	0,2509
40,00	41,14	0,2508
40,00	41,14	0,2508
40,00	41,14	0,2508

Durchschnittlich 0,2509.

* 40,00 ccm enthalten 0,2513 g Sb.

¹⁾ Diese Ztschrft. **32**, 415 (1893). — ²⁾ Chem. Ztg. **27**, 749 (1903); vgl. diese Ztschrft. **43**, 117 (1904).

Umrechnung für das Antimon das alte Atomgewicht, das um zwei Einheiten niedriger ist als das heutige. Die einzige, wirklich kritisch durchgeführte Prüfung stammt von E. Zintl und H. Wattenberg¹⁾, die eine völlige Übereinstimmung fanden (durchschnittlich um 0,02% höhere Werte auf 100 Metall gerechnet).

Wir haben mit einer Kaliumbromatlösung gearbeitet, von der 1 *ccm* 6,095 *mg* Sb entsprach (Tabelle VIII, S. 422).

Die Elektrolyse ergab folgende Resultate (Tabelle IX):

Da wir, auf 100 *g* Metall gerechnet, elektrolytisch um 0,16% höhere Werte erhielten, entschlossen wir uns, die Methode zu prüfen.

Das abgewogene Metall wurde in einem Kolben in konz. Schwefelsäure gelöst, die Lösung auf etwa 100 *ccm* verdünnt und bei gelindem Sieden Kohlendioxyd eingeleitet. Nachdem wir uns davon überzeugt hatten, daß die schweflige

Säure völlig ausgetrieben worden war, wurde die Lösung bei 60° C sehr langsam nach den Angaben von I. M. Kolthoff²⁾ titriert (Tabelle X).

Tabelle IX.

Nr.	Angewendet KSbOC ₄ H ₄ O ₆ - Lösung <i>ccm</i>	Gefunden Sb <i>g</i>
1	40,00	0,2516
2	40,00	0,2513
3	40,00	0,2515
4	40,00	0,2512
5	40,00	0,2509

Durchschnittlich 0,2513.

Tabelle X.

Nr.	Abgewogen Sb <i>g</i>	Verbraucht KBrO ₃ -Lösung <i>ccm</i>	Gefunden <i>mg</i>	Differenz <i>mg</i>	Gefunden %
1	0,2559	41,82	0,2552	— 0,7	99,73
2	0,2564	41,86	0,2554	— 1,0	99,61
3	0,2530	41,38	0,2525	— 0,5	99,80
4	0,2544	41,57	0,2537	— 0,7	99,73
5	0,2548	41,68	0,2544	— 0,4	99,84

Durchschnittlich wurden gefunden 99,74% statt 99,95%. Differenz: — 0,21%.

Titrimetrisch werden also um etwa 0,2% niedrigere Werte gefunden, was mit der oben angegebenen elektrolytischen Bestimmung in Einklang steht. Zintl und Wattenberg³⁾ fanden, daß sich SbIII in einer Lösung, die längere Zeit der Luft ausgesetzt ist, bei Temperaturen in der

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **56**, 472 (1923); vgl. diese Ztschrft. **65**, 466 (1924/25). — ²⁾ Die Maßanalyse, 1. Aufl., II, 443 (1928). — ³⁾ a. a. O.

Nähe des Siedepunktes leicht oxydiert. Wir können dies nicht bestätigen, denn in einer mit Salzsäure versetzten Antimontrichloridlösung, die eine Stunde lang auf 95° C erhitzt worden war, fanden wir im ganzen nur um 0,2% weniger Antimon.

Die Frage, ob der Verlust von 0,2% bei der Titrationsmethode auf eine Oxydation von SbIII oder auf Verdampfen des Antimontrichlorids aus der Lösung zurückzuführen ist, bleibt demnach noch offen.

Da sich nach dieser Methode Antimon, wenn es als Metall in Form seiner Salze oder als gefälltes Sulfid vorliegt, bestimmen läßt, interessierte es uns, ob die Methode auch auf Antimonerze direkt anwendbar ist. Wir haben zwei häufig vorkommende Antimonerze der Analyse unterworfen.

Sulfidische Erze.

Das fein gepulverte, abgewogene Erz wurde mit 12 ccm konz. Schwefelsäure 30 Min. gekocht, die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und elektrolysiert.

Abgewogen	Gefunden	Gefunden
g	g	%
0,9998	0,1596	15,96
1,0000	0,1585	15,85.

In dem unlöslichen Rückstand konnte Antimon nicht nachgewiesen werden.

Wenig oxydiertes Erz.

Das Erz wurde zuerst in üblicher Weise mit Schwefel und Natriumcarbonat aufgeschlossen und das Antimon titrimetrisch nach der Kaliumbromatmethode bestimmt. In demselben Erz wurde das Antimon wie oben elektrolytisch bestimmt.

Elektrolytisch	Titrimetrisch
%	%
I 9,82	I 9,60
II 9,92	II 9,57.

Die Erze enthielten große Mengen Gangart, aber edlere Metalle als Antimon waren nicht vorhanden.

In Erzen, die Antimontetroxyd enthalten, läßt sich das Antimon nur durch Aufschluß mit Schwefelsäure auf diese Weise nicht bestimmen.

Zusammenfassung.

Es wird eine neue Methode zur schnellen elektroanalytischen Bestimmung des Antimons angegeben. Diese Methode gestattet die Bestimmung:

1. großer und kleiner Mengen metallischen Antimons,
2. des Antimons in seinen Salzen und Erzen.

Vergleiche mit der titrimetrischen Methode mit Hilfe von Kaliumbromat ergaben gute Übereinstimmung.

Nach dieser Methode wurden, auf 100 Teile Metall gerechnet, durchschnittlich Resultate erzielt, die um 0,1% niedriger waren als der theoretische Wert.

Belgrad, Chemisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. H. Hölemann. H. Brückner.

Literatur. W. Seith und K. Ruthhardt, Chemische Spektralanalyse. 103 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1938. Preis br. RM. 7.50.

Eine neue Schriftenreihe, Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, die von E. Zintl herausgegeben wird, tritt mit dem Band I „Chemische Spektralanalyse“ in Erscheinung. Die vorliegende Anleitung soll ein Hilfsmittel sein für denjenigen, der die Spektralanalyse erlernen oder im analytischen Laboratorium einführen will. An Hand von Aufgaben, wie sie in der Praxis vorkommen, werden die Methoden erläutert und die erforderlichen technischen Hilfsmittel beschrieben. Das Buch ist also kein Lehrbuch, sondern ein Übungsbuch.

Zunächst werden die allgemeinen Grundlagen der Spektralanalyse besprochen. Dann wird in acht verschiedenen Aufgaben die qualitative Analyse, in sieben Aufgaben die quantitative Analyse behandelt. Die letzten sieben Aufgaben betreffen Verfahren für besondere Zwecke.

Heute, wo die chemische Spektralanalyse im Vordergrund des Interesses steht, wird das Buch vielen Chemikern willkommen sein, zumal die Persönlichkeit der beiden Verfasser dafür bürgt, daß die Darstellung dem neusten Stand der Forschung entspricht. Ein Vorwort von Walther Gerlach dient zur Einführung.

Dem Erscheinen weiterer Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis darf man nach diesem Band mit besonderem Interesse entgegen sehen.

L. Zechmeister und L. v. Chohnoky, Die chromatographische Adsorptionsmethode. Zweite Auflage. 354 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1938. Preis geb. RM. 19.80.

Im Vorjahre konnte an dieser Stelle¹⁾ die erste Auflage des vorliegenden Buches eingehend besprochen werden, und bereits nach Jahresfrist liegt die zweite erweiterte Auflage vor. Schon an dem

¹⁾ Vgl. diese Ztschrift. 109, 182 (1937).

Umfang, der um mehr als die Hälfte gewachsen ist, läßt sich erkennen, welche Erweiterung das Buch erfahren hat. Es ist ja kein Wunder, daß ein so in der Entwicklung begriffenes Gebiet wie die chromatographische Adsorptionsmethode das besondere Interesse des Analytikers erwecken muß. Wie die Verfasser mitteilen können, hat das Verfahren inzwischen in zahlreiche Laboratorien Eingang gefunden. Interessant ist, daß beabsichtigt war, den Band mit einer Biographie von M. Tswett einzuleiten, daß aber zuverlässige Angaben über das Leben dieses Forschers nicht zu erhalten waren. Einer weiteren Empfehlung bedarf das Buch nicht.

E. Schmidt-J. Gadamer - F. v. Bruchhausen, Anleitung zur qualitativen Analyse. 12. Auflage, bearbeitet von F. v. Bruchhausen. 115 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1938. Preis br. RM. 5.60.

F. v. Bruchhausen hat die von E. Schmidt und später von J. Gadamer seinerzeit bearbeitete Anleitung zur qualitativen Analyse schon im Jahre 1932 in 11. Auflage herausgegeben, der gegenüber die jetzige 12. Auflage ganz wenige Veränderungen aufweist. Die Anleitung, auf deren 8. und 10. Auflage an dieser Stelle hingewiesen worden ist¹⁾, erfreut sich weiter Verbreitung und wird sicher noch viele Studierende in die qualitative Analyse einführen helfen; auch in der Bibliothek vieler Chemiker wird sie ihren Platz finden.

W. Strecker, Chemische Übungen für Mediziner. Siebente veränderte Auflage. 126 Seiten. Verlag von Carl Winter, Heidelberg 1938. Preis kart. RM. 4.50.

Die vorliegende Anleitung, auf deren 5. und 6. Auflage an dieser Stelle²⁾ hingewiesen worden ist, hat sich in der Praxis bestens bewährt. Das geht schon daraus hervor, daß jetzt wieder eine neue Auflage, die siebente, erforderlich geworden ist. Diese ist sorgfältig nachgesehen und den heutigen Anschauungen entsprechend umgearbeitet worden. Einige Versuche sind weggelassen, andere neu eingefügt worden. Das Büchlein wird seinen Zweck, beim Medizinerpraktikum als Anleitung zu dienen, in bester Weise erfüllen.

H. Bode und H. Ludwig, Chemisches Praktikum für Mediziner. 2. Auflage. 131 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1938. Preis geb. RM. 4.—.

Ein weiteres medizinisches Praktikum, auf dessen erstes Erscheinen an dieser Stelle hingewiesen worden ist³⁾, liegt in zweiter Auflage vor. Da eine wesentliche Umarbeitung gegenüber der ersten Auflage nicht erfolgt ist, genügt der Hinweis auf das Erscheinen der zweiten Auflage, mit der der Beweis erbracht ist, daß sich das Buch in der Praxis bewährt hat.

K. Weber, Inhibitorwirkungen. Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen. 191 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1938. Preis geb. RM. 18.20.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 58, 398 (1919); 74, 458 (1928). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 80, 59 (1930). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 89, 204 (1932).

Mit dem Ausdruck „Inhibitorwirkung“ bezeichnet man die Hemmung chemischer Reaktionen in Lösungen durch Zugabe geringer Mengen von Fremdstoffen, der Inhibitoren, die als negative Katalysatoren wirken, also die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzen, ohne selbst an der chemischen Umsetzung teilzunehmen. Da die negative Katalyse erst in den letzten 1½ Jahrzehnten eingehender erforscht worden ist, wird man es allseitig begrüßen, daß der Verfasser die Inhibitorwirkungen unter einheitlichen theoretischen Gesichtspunkten zusammengefaßt hat. Als einfachste Inhibitorwirkung sieht er die durch Fremdstoffe bewirkte Fluoreszenzlöschung an, die er eingehend bespricht. Ferner wird die Hemmung photochemischer Reaktionen, der Autoxydationen, von thermischen Reaktionen und schließlich die Hemmung des Becquerel-effektes und der Chemilumineszenz behandelt. Hervorzuheben ist, daß im Anschluß daran auch die praktische Bedeutung in der chemischen Technik und die Bedeutung der Reaktionshemmungen für die chemische Analyse besprochen wird. Das Buch erscheint als XL. Band der von W. Böttger herausgegebenen Sammlung „Die chemische Analyse“. Dem Herausgeber werden sehr viele Chemiker dafür dankbar sein, daß er dieses Buch in die Sammlung aufgenommen hat.

A. Ehringhaus. Das Mikroskop. 2. Auflage. 156 Seiten. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig-Berlin 1938. Preis geb. RM. 3.60.

Als 14. Bändchen der Reihe II der „Mathematisch-physikalischen Bibliothek“ ist die Schrift von A. Ehringhaus über das Mikroskop erschienen, und zwar in zweiter erweiterter Auflage. Sie erfüllt ihre Aufgabe, in leicht faßlicher Weise und doch auf wissenschaftlicher Grundlage in die Praxis und Theorie des Mikroskopes einzuführen. Bei der Entwicklung der Theorie des Mikroskopes ist die Anwendung mathematischer Formeln und Ableitungen auf ein möglichst geringes Maß herabgesetzt. Das Büchlein vermittelt die Kenntnis der Einrichtung, des Wirkungskreises und der Handhabung des Mikroskopes und seiner wichtigsten Nebenapparate, aber auch die Bekanntschaft mit den Abarten des Mikroskopes, wie Ultramikroskop und Fluoreszenzmikroskop, was für viele Leser von besonderer Bedeutung sein wird. Da der Chemiker das Mikroskop heute nicht mehr entbehren kann, ist für ihn diese kurze Einführung sicher von Wert. R. Fresenius.

Internationale Tabelle der stabilen Isotopen 1938. Die Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie¹⁾, deren Zusammensetzung dieselbe geblieben ist wie im Vorjahr²⁾, hat ihren dritten Bericht herausgegeben und darin über die Ergebnisse der Isotopenforschung berichtet, die auf Grund der wichtigen Arbeiten von A.-O. Nier³⁾ zu der Aufstellung der neuen Tabelle geführt haben. Änderungen der Atomgewichtstabelle haben sich auf Grund der Isotopenforschung nicht ergeben. Wir können uns daher an dieser Stelle mit dem Hinweis auf die neue Tabelle begnügen. R. Fresenius.

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **71**, A 159 (1938). - ²⁾ Vgl. diese Ztschrift. **112**, 342 (1938). - ³⁾ Physic. Rev. **52**, 885, 933 (1937). Bull. Americ. physic. Soc. **13**, 17 (1938).

Die polarisationsmikroskopische Beobachtung mit reflektiertem Licht sowie die dazu erforderliche mikroskopische Ausrüstung beschreibt H. Pfeiffer¹⁾ und gibt einige Anwendungsbeispiele. Da dieses Verfahren auch für die Erkennung von Stoffen in der Analyse eine gewisse Bedeutung haben kann, sei hier auf diese Veröffentlichung aufmerksam gemacht.

H. Hölemann.

Ein Polarisationsfilter-Halbschattenanalysator ist von A. H. Pfund²⁾ beschrieben worden. Ein quadratisches Stück eines Polarisationsfilters (Kantenlänge 2,5—5 cm) und ein dreieckiges Stück aus Cellophan werden zwischen zwei Glasplatten übereinander gekittet. Die Hypotenuse des Dreiecks deckt sich mit einer Quadratdiagonalen. Die Elastizitätsachsen des Filters verlaufen parallel zu den Quadratseiten, die des Cellophans parallel den Diagonalen. Die Stärke der Cellophanschicht soll so bemessen werden, daß diese zwischen gekreuzten Nicols dunkelviolett erscheint.

H. Hölemann.

Photometrische Messungen mit dem gewöhnlichen Colorimeter. E. J. King und G. A. D. Haslewood³⁾ gehen davon aus, daß es für analytische Zwecke besser ist, die Farbtiefe einer Lösung photometrisch zu messen, als sie mit der einer Standardlösung zu vergleichen. Man kann genauer messen und außerdem stören andere Färbungen bei richtiger Wahl der gemessenen Wellenlänge nicht. Um gewöhnliche Dubosq-colorimeter für diese Zwecke benutzen zu können, braucht man geeignete Licht- und Neutralgraufilter. Die Verfasser benutzen einen Satz von 8 Gelatine-Spektralfiltern für das ganze sichtbare Gebiet. Sie schalten das gebrauchte Filter zwischen Okular und Auge und arbeiten mit Tageslicht oder künstlichem Licht. Drei Grauschirme (optische Dichte 0,25, 0,50 und 0,75) werden zum Vergleich herangezogen, um die Lichtschwächung festzustellen. Man setzt das Graufilter in den linken beweglichen Träger des Colorimeters ein und schraubt den Halter aufwärts, bis das Graufilter den Boden des Tauchkörpers berührt. In das rechte Gefäß füllt man die zu messende Lösung und stellt die Schichtdicke so ein, daß die beiden Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen. Die so erhaltene Eintauchtiefe gibt ein Maß für die Lichtschwächung, die ja gleich der im Graufilter ist. Da die Lichtabsorption sich mit der Wellenlänge verändert, wählt man für die endgültige Messung das Filter, bei dem die größte Absorption auftritt, damit die Werte möglichst genau werden. Für diese Wellenlänge sind die Schichtdicken (oder Eintauchtiefen der Tauchkörper) umgekehrt proportional den Konzentrationen. Man braucht also nur einmal das rechte Gefäß mit einer Vergleichslösung zu füllen und die für einen Grauschirm zutreffende Einstellung zu messen und dann mit der unbekannten Lösung genau so zu verfahren. Auf diese Weise wird eine größere Genauigkeit erreicht, weil nur in den seltensten Fällen andere gefärbte Bestandteile der Lösungen ein Absorptionsmaximum bei der

¹⁾ Blätter f. Unters.- u. Forsch.-Instrumente **11**, 1 (1937). — ²⁾ Journ. Opt. Soc. America **26**, 453 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3834 (1937). — ³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. **56**, 97 (1937).

gleichen Wellenlänge haben und so die Bestimmung der gesuchten Komponente fast nie stören werden.

H. Hölemann.

Polarimetrie. Weil die von einzelnen Firmen gelieferten Natriumlampen (z. B. von Philipps) bisweilen nicht das ganze Gesichtsfeld des Polarimeters ausleuchten können, macht P. Karsten¹⁾ den Vorschlag, das Licht der Natriumlichtquelle durch eine genügend große Mattglasscheibe durchtreten zu lassen, um diesen Fehler zu vermeiden. Eine kleine Vorrichtung, die an der Lampe angebracht werden kann, ist in der Originalmitteilung maßstäblich gezeichnet. Die Lichtschwächung kann in Kauf genommen werden, weil die Lichtstärke für die Messung sehr gut ausreicht. Der Verfasser bevorzugt diese Abhilfemaßregel gegenüber einer Linse, die zwar mehr Licht durchläßt, aber auch die Schatten auf der Eintrittsöffnung des Polarimeters abbildet, die durch Niederschlagen von Natriumdampf auf der Lampenwand entstehen.

H. Hölemann.

Lichtrelais. Für manche Aufgaben der analytischen Chemie bedient man sich heute der Photozellen. Chilowsky²⁾ hat ein Lichtrelais beschrieben, das diese Apparate sowie die anschließenden Verstärker usw. in gewissen Fällen ersetzen kann, wo es nur auf den Umstand ankommt, ob durch ein bestimmtes System Licht durchgehen kann oder nicht. Er bedient sich der photochemischen Umsetzung zwischen Wasserstoff und Chlor. Man elektrolysiert Salzsäure zwischen Pt-Ir-Elektroden durch einen schwachen Strom. Das Gasgemisch, das sich in der geschlossenen Apparatur sammelt, setzt sich wieder zu Chlorwasserstoff um, wenn eine genügende Lichtmenge Zutritt. Es bildet sich also die ursprüngliche Lösung zurück. Arbeitet die Elektrolysenzelle im Dunkeln, so sammelt sich das Gemisch über der Flüssigkeit an und kann dazu benutzt werden, die Lösung zu verdrängen. Über einer geeigneten Zwischenflüssigkeit wird Quecksilber bewegt und schließt oder öffnet in passender Weise einen Kontakt.

H. Hölemann.

Elektrocapillarmethode der qualitativen Analyse. Nachdem S. I. Djatschkowski³⁾ in früheren Veröffentlichungen die Elektrocapillaranalyse beschrieben hat, beschäftigt er sich in einer neuen Arbeit⁴⁾ mit den theoretischen Voraussetzungen dieses Verfahrens. Er betont besonders, daß an der Kathode Ammoniumchlorid und nicht nur Ammoniumhydroxyd bzw. Ammonium-Ion gefunden wird, wenn eine Ammoniumchloridlösung vorliegt, während sonst an den Elektroden durch die bekannten Nachweisreaktionen nur Kationen oder Anionen festgestellt werden.

H. Hölemann.

Untersuchung von Jodverbindungen. Bei Untersuchungen über die Bildung von Polyjodiden bei der Auflösung von Jod in

¹⁾ Chem. Weekbl. 34, 195 (1937). — ²⁾ Rech. et Invent. 17, 62 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, II, 441 (1937). ³⁾ S. I. Djatschkowski und T. I. Issajenko, vgl. diese Ztschrift. 95, 285 (1933); S. I. Djatschkowski, W. Ustinskaja und Mitropolski, vgl. diese Ztschrift. 108, 344 (1937). — ⁴⁾ Journ. allgem. Chem. (russ.) 5, 728 (1935); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 934 (1937).

Alkalijodidlösungen hat G. H. Ortiz¹⁾ folgendes festgestellt: Es ist anzunehmen, daß mit Erhöhung der Jodkonzentration keine stufenweise Bildung von Polyjodiden stattfindet, sondern daß es ein bevorzugtes Gebiet der ausschließlichen Bildung von Kaliumtrijodid gibt, bei dessen Überschreitung Gemische höherer Polyjodide in veränderlichen Mengen entstehen, die analytisch nur schwierig erfaßbar sind. Ähnliche Verhältnisse liegen auch in Lösungen von Jod in Nitrobenzol vor. Alle Einwände gegen das Vorhandensein von Polyjodiden gelten nur für „stabile“ Verbindungen. Solche bestehen nur bei Ammonium-, Rubidium- und Caesiumsalzen; die Polyjodide des Kaliums sind sehr unbeständig und werden von jedem Jod entziehenden Mittel leicht zum Zerfall gebracht. Diese Erscheinungen lassen sich derart erklären, daß in der Reihe der Alkalien die Beständigkeit der Polyjodide mit steigendem Atomvolumen zunimmt.

Den Zustand von Jodsäure und von Jodaten in wäßriger Lösung, insbesondere die Frage ob dem Anion die Formel JO_3' oder $\text{J}_2\text{O}_5''$ zukommt, haben N. R. Dhar und R. N. Mittra²⁾ näher untersucht. Durch Koagulationsmessungen positiv geladener Beryllium-, Chrom- und Thoriumhydroxydsole und durch Leitfähigkeitsmessungen wurde die Richtigkeit der dimeren Form festgestellt. Aus dem Raman spektrum kann man dagegen nicht mit Sicherheit schließen, daß eine Polymerisation vorliegt.

H. Brückner.

Für die Bestimmung der Konzentration von Ammoniumfluoridlösungen hat M. Schütza³⁾ ein neues Gerät (Hersteller Fa. H. Güttes, Bochum) entwickelt, das in der Originalarbeit eingehend beschrieben ist.

H. Brückner.

Über die Herstellung und Aufbewahrung von Chromosulfatlösungen haben H. W. Stone und C. Beeson⁴⁾ eingehend berichtet. An Stelle der Verwendung von Kaliumdichromat-Schwefelsäuregemischen als Ausgangsmaterial wird vorgeschlagen, direkt von Chromalaun auszugehen. Dies hat den Vorteil, daß die Acidität der Lösung wesentlich geringer und ihr Gehalt an Fremd-Ionen um mindestens 40% vermindert wird. Violetter Chromalaun ist ferner dem grünen Salz in der Reduktionsgeschwindigkeit überlegen. Eine zusätzlich 0,01 n-Salzsäure enthaltende 0,1 m-Chromalaunlösung wird mit Zinkamalgam bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ reduziert. Für die Herstellung des Amalgams wird folgender Arbeitsgang empfohlen. 240 g Zinkgranalien werden mit 3 n-Salzsäure übergossen; hierzu werden 100 ccm 0,013 m-Mercurichloridlösung (5 ccm kaltgesättigte Mercurichloridlösung + 95 ccm Wasser) gegeben. Nach Einsetzen der Wasserstoffentwicklung läßt man diese etwa 3 Min. lang anhalten; darauf wird das gebildete Amalgam mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Die Reduktion der salzsauren

¹⁾ An. Soc. españ. Fis. Quim. **34**, 48 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 441 (1936). — ²⁾ Journ. Indian Chem. Soc. **12**, 771 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4124 (1936). — ³⁾ Wochenschrift. f. Brauerei **52**, 405 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4510 (1936). — ⁴⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **8**, 188 (1936).

Chromalaunlösung erfolgt in der üblichen Weise unter Kohlendioxyd in einem Reduktor; die Lösung ist sorgfältig von Luftsauerstoff abzuschließen.

H. Brückner.

Den Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Ergebnis der Myliusprobe hat W. Deisinger¹⁾ eingehend geprüft. Bei Berücksichtigung der Säurekonzentration, der Anfangstemperatur, der Raumtemperatur, der Wärmeableitungsverhältnisse und der Oberflächenbeschaffenheit zeigte es sich, daß eine genaue Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen unbedingt erforderlich ist. Bei Einhaltung der gegebenen Vorschriften ist das Ergebnis der Myliuszahl auf etwa $\pm 7,5\%$ genau wiederholbar.

H. Brückner.

Bei der Filtration und dem Auswaschen der wasserlöslichen Phosphorsäure aus Analysenproben haben W. H. McIntire, R. M. Jones und L. J. Hardin²⁾ empfohlen, an Stelle der bisher vorgeschriebenen Filtration durch Schwere, diese Arbeit unter Saugen durchzuführen. Als Filterhilfsmittel soll dabei jedoch Papierbrei dienen. Der erforderliche Zeitaufwand wird hierdurch auf nahezu ein Zehntel herabgesetzt. Dieses Zeitersparnis durch die neue Methode fällt besonders bei der Untersuchung von nur einer oder weniger Proben ins Gewicht.

H. Brückner.

Um das Chloroform ausgebrauchter Dithizonlösungen zurückzugewinnen, kann man nach einem Vorschlag von D. A. Biddle³⁾ folgenden Weg beschreiten. Nach Abtrennung der wäßrigen Schicht wird das Chloroform mit etwa 5—10 Vol.-% konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis es farblos geworden ist, und mit Kalk neutralisiert; schließlich fügt man 1—1,5% Alkohol zu. Daraufhin ist das Chloroform erneut gebrauchsfertig.

H. Brückner.

Für die Feststellung des Mannitgehaltes in Lösungen hat sich nach Untersuchungen von M. Frèrejacque⁴⁾ vor allem dessen polarimetrische Bestimmung in Gegenwart von Molybdäntrioxyd, mit dem der Mannit eine Komplexverbindung der Formel $C_6H_{14}O_6 \cdot 2 MoO_3$ bildet, als geeignet erwiesen. Das molare Drehvermögen der Mannitkomplexverbindung wurde bei 20° C zu $+169^\circ$ festgestellt.

Für die Bestimmung des Mannitgehaltes in Wein wird folgende Arbeitsweise empfohlen: 50 g der Weinprobe werden nach Zugabe von 5 ccm Bleiacetatlösung und 1 g Knochenkohle zentrifugiert, der Bleiüberschuß wird aus der Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden und der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Einblasen von Luft wieder entfernt. Nach erneutem Zentrifugieren wird der Drehungswinkel der klaren Lösung bestimmt. Anschließend gibt man zu 30 ccm der Lösung 10 ccm n-Schwefelsäure und 5 ccm 0,1 n-Ammoniummolybdatlösung zu und bestimmt erneut den Drehungswinkel.

H. Brückner.

¹⁾ Aluminium 18, 249 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 2180 (1936).

²⁾ Journ. Ass. Off. Agr. Chem. 18, 301 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 3427 (1935). ³⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 99 (1936). —

⁴⁾ Compt. rend. 200, 1410 (1935).

Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. Für den Ammoniakdestillationsapparat von H. Neubauer hat I. Esat¹⁾ einen Fülltrichter angegeben, mit dessen Hilfe die in dem Destillierkolben befindliche saure Lösung mit Natronlauge unterschichtet werden kann, ohne daß Ammoniak verloren geht.

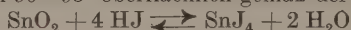
H. Hölemann.

Die Verwendbarkeit der konzentrierten Jodwasserstoffsäure in der analytischen Chemie haben E. R. Caley und M. G. Burford²⁾ erörtert. Die Jodwasserstoffsäure stellt ein brauchbares Reagens für die Auffindung und Abtrennung von Verbindungen dar, die in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser unlöslich sind.

Zur Anwendung gelangt im allgemeinen wäßrige Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,70, die durch Zugabe von 1—2 Vol.-% 50%iger unterphosphoriger Säure stabilisiert wird.

Qualitatives Verhalten verschiedener Verbindungen.

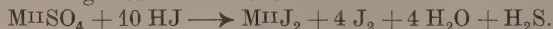
Während Jodwasserstoffsäure in der Kälte Stannioxyd unverändert läßt, führt sie es bei 90—95° oberflächlich gemäß der Reaktionsgleichung



in rot gefärbtes Stannijodid über. Für die Erkennung dieser spezifischen Reaktion genügt 0,1 mg; bei größeren Mengen und länger andauerndem Erhitzen bildet sich an den Wandungen des Reagensglases ein gelb bis orange gefärbtes Sublimat. Bei nur kurzfristigem Erhitzen und nachfolgendem Abkühlen erhält man je nach der Stannioxydmenge eine lachsrosa bis rote Färbung der Lösung, die in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist und auf der Bildung einer Komplexverbindung von gelöstem Stannijodid und freier Jodwasserstoffsäure, wahrscheinlich Jodstannisäure, beruht.

Andere unlösliche Oxyde ergeben mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure keine charakteristische Reaktion.

Erdalkalisulfate bleiben bei gewöhnlicher Temperatur durch Jodwasserstoffsäure unbeeinflusst, bei Temperaturerhöhung geht eine Reaktion folgender allgemeiner Art vorstatten:



Bei qualitativen Untersuchungen werden die besten Ergebnisse gerade unterhalb der Siedetemperatur erhalten, 100° genügen nicht wegen der zu geringen Umsetzungsgeschwindigkeit des Bariumsulfats bei dieser Temperatur. Die geeignetste Probemenge beträgt 0,1 mg, die Prüfung auf Schwefelwasserstoff wird zweckmäßig mit Nitroprussidpapier durchgeführt, Bleiacetatpapier ist wegen der Bildung von Bleijodid ungeeignet. Die Lösung wird daraufhin mit Wasser verdünnt. Die Prüfung auf Barium erfolgt spektroskopisch. Zur Erkennung des Strontiums wird die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und Schwefelsäure zugegeben. Die untere Grenzkonzentration zur Erkennung des Strontiumsulfatniederschlags beträgt infolge seiner geringen Löslichkeit etwa 0,3 mg.

¹⁾ Ztschrft. allg. türk. Chemiker-Vereinigung 2, 139 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3525 (1937). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 63 (1936).

Zur Prüfung auf Calcium wird die wäßrige Lösung neutralisiert und Ammoniumoxalatlösung zugegeben; die untere Grenzkonzentration der Bildung eines Calciumoxalatniederschlags nach einstündigem Stehen ist 0,3 *mg*.

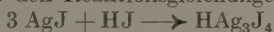
Bleisulfat wird bereits bei gewöhnlicher Temperatur durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure zu einer gelbgefärbten löslichen Komplexverbindung nach der Gleichung



gelöst. Diese zersetzt sich bei Verdünnung der Lösung mit Wasser unter Abscheidung von sehr fein verteiltem Bleijodid; untere Erfassungsgrenze der Reaktion: 2 *mg*.

Chromisulfat wird von konzentrierter Jodwasserstoffsäure nur sehr langsam durch Erhitzen umgesetzt. Nach Verdampfen des Säureüberschusses auf einem Dampfbad wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Perchromatprüfung in der üblichen Weise durchgeführt. Die Blaufärbung der ätherischen Schicht ist bei einem Chromgehalt von 0,5 *mg* ab zu beobachten.

Silberhalogenide lösen sich in kalter konzentrierter Jodwasserstoffsäure rasch gemäß den Reaktionsgleichungen



auf. Bei genügend großen Versuchsmengen entweicht der Halogenwasserstoff unter Aufschäumen; der Ablauf der Reaktion wird ferner durch Rühren oder durch Temperaturerhöhung beschleunigt. In allen Fällen führt eine Verdünnung der Lösung zur Abscheidung von fein verteiltem Silberjodid.

Calciumfluorid wird in der Siedehitze durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure langsam gemäß der Gleichung



aufgelöst. Bei einer Versuchsmenge von 3 *mg* wird die Innenwandung des Reagensglases durch die Fluorwasserstoffsäure bereits angegriffen. Bei Durchführung der Reaktion in einem Platinschälchen, das mit einem perforierten Blech abgedeckt ist, auf das ein Mikroskopdeckblättchen aufgelegt wird, können bei einer Reaktionstemperatur von 120° im Verlauf von 20 Min. sogar noch 0,4 *mg* erkannt werden.

Wasserfreies Chromichlorid wird erst in der Hitze mit genügender Geschwindigkeit durch konzentrierte Jodwasserstoffsäure zu hydratisiertem Chromjodid umgesetzt. Die Lösung nimmt eine dunkelbraune bis schwärzliche Färbung an, bei Abkühlung wird sie infolge einer reversibel verlaufenden Reaktion dunkelgrün; nur bei sehr geringen Chromkonzentrationen ist die Lösung unabhängig von der Temperatur stets grün gefärbt. Die Prüfung erfolgt, wie bei Chromsulfat beschrieben, als Überchromsäure; die untere Erfassungsgrenze beträgt dabei 0,5 *mg*.

Qualitative Prüfung von Gemischen.

0,1 *mg* Stannioxyd kann noch in Gegenwart von 100 *mg* inert reagierender Verbindungen, wie Kieselsäure, Chromoxyd, Bariumsulfat

oder Calciumfluorid, durch das Auftreten der lachsroten Färbung erkannt werden. Bei einer Gesamtmenge von 1000 *mg* beträgt die untere Erfassungsgrenze 0,3 *mg*. Bei Anwesenheit von Chromoxyd ist es jedoch erforderlich, die saure Lösung durch eine engporige Glasfritte zu filtrieren. Silberhalogenide wirken auf diese Farbreaktion ebenfalls nicht störend. Sie kann nur dann nicht angewendet werden, wenn Verbindungen die Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von freiem Jod zersetzen. Erdalkali- und Bleisulfat müssen zunächst gelöst werden, worauf der Filtrationsrückstand mit frischer Jodwasserstoffsäure auf Stannioxyd geprüft wird.

Für die Prüfung von Gemischen unbekannter Zusammensetzung wird folgender Analysengang vorgeschlagen.

Zu der feingepulverten Probe werden je 1 *g* 5 *ccm* konzentrierte Jodwasserstoffsäure zugegeben. Nach 5 Min. langem Schütteln wird die Aufschlammung durch eine engporige Glasfritte filtriert und der Rückstand mehrere Male mit je 1 *ccm* Jodwasserstoffsäure ausgewaschen. Die Hälfte des Rückstandes wird nach Zugabe von 2 *ccm* Jodwasserstoffsäure nahe zum Sieden erhitzt und auf die Abspaltung von Schwefelwasserstoff geprüft (Erdalkalisulfate); nach Abkühlung zeigt eine Lachsrosafärbung des Rückstandes oder Sublimats die Anwesenheit von Stannioxyd an. Bei Lösungen, die infolge der Ausscheidung von freiem Jod dunkel gefärbt sind, wird dekantiert, frische Säure zugegeben und die Prüfung auf Zinnoxid wiederholt.

Die andere Hälfte des Rückstandes wird durch Erhitzen und Beobachten der Ätzung von Glas auf die Anwesenheit von Calciumfluorid geprüft. Ein verbleibender Rückstand wird auf Kieselsäure, Silicate, Aluminiumoxyd und andere unlösliche Substanzen untersucht. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt, die etwaige Abspaltung von Schwefelwasserstoff zeigt Sulfate an. Gegebenenfalls wird die Lösung in einem Schälchen zur Trockne eingedampft und auf die Bildung von Bleijodid geprüft. Der Abdampfrückstand wird in 25 *ccm* Wasser gelöst, um das Silberjodid auszufällen. Wenn die Anwesenheit von Bleijodid die Silberprobe stört, wird das Gemisch mit konzentrierter wäßriger Ammoniumacetatlösung behandelt, in der nur das Bleijodid löslich ist.

Die obenstehend beschriebenen Reaktionen können zum Teil auch für quantitative Trennungen herangezogen werden, wie beispielsweise für die Abtrennung von Erdalkalisulfaten von Quarz, Silicaten, Chromoxyd und geglühtem Aluminiumoxyd.

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. H. Hölemann.

Literatur. C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovskij, N. Strafford, Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse. Erster Bericht der „Internationalen Kom-

mission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien“ der „Union internationale de Chimie“. 409 Seiten. Verlag der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1938. Preis geb. RM. 36.—.

Vor etwa 4 Jahren ist von der „Union internationale de Chimie“ eine Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien eingesetzt worden. Der erste Bericht dieser Kommission, der die Herren C. J. van Nieuwenburg-Delft als Vorsitzender, W. Böttger-Leipzig, F. Feigl-Wien, A. S. Komarovskiy-Odessa und N. Strafford-Manchester als Mitglieder angehören, liegt nunmehr in einem stattlichen Band vor. Das Tatsachenmaterial ist in Tabellenform zusammengestellt. Die Schwierigkeiten der Dreisprachigkeit — das Buch ist in deutscher, englischer und französischer Sprache verfaßt — haben sich gerade bei dieser Tabellenform in geschickter Weise lösen lassen. Der vorliegende Band behandelt Reaktionen von 58 Kationen und 38 Anionen. Das Vorwort, das in den drei Sprachen zum Abdruck gelangt ist, enthält eine ausführliche Einführung in den Gebrauch der Tabellen.

Die qualitative Analyse ist in den letzten 1½ Jahrzehnten um eine sehr große Zahl neuer Reagenzien bereichert worden, von denen manche eine erhebliche Bedeutung haben, weil mit ihnen eine sehr kleine Menge eines Bestandteiles in Gegenwart sehr viel größerer Mengen der nächst verwandten Bestandteile eindeutig nachgewiesen werden kann. Hierher gehören namentlich die Tüpfelreaktionen, die sich bisher noch nicht überall haben durchsetzen können, weil es dem einzelnen nicht immer möglich ist, sich über das Gebiet rasch zu orientieren und die geeignete Reaktion herauszufinden. Diese Arbeit soll und wird das vorliegende Buch erleichtern. Die Reaktionen sind dabei angeordnet nach der Reaktionsart, also so, daß zunächst die Fällungsreaktionen angeführt sind, hierauf die Farbreaktionen, die katalytischen Reaktionen und schließlich die Reaktionen folgen, die keiner der anderen Gruppen angehören. Innerhalb jeder einzelnen Gruppe findet man zunächst die anorganischen, dann die zahlreichen organischen Reagenzien. Bei jeder Reaktion finden sich Angaben über die Art der Ausführung und die in Frage kommenden Erscheinungen, die Empfindlichkeit, ausgedrückt als Erfassungsgrenze nach Feigl und als Verhältnis der Menge des Bestandteils zur Menge der Lösung, und zwar zur Menge der zu prüfenden Lösung. Diese Angaben werden durch Symbole und Abkürzungen den Lesern der drei Sprachen gleich gut lesbar gemacht. Schließlich finden sich noch Angaben über Störung der Reaktion durch andere Bestandteile. Daß im einzelnen durch genaue Literaturangaben überall auf die Originalarbeiten verwiesen ist, muß besonders hervorgehoben werden. Das Buch soll ja auch nicht eine Anleitung sein, nach der man arbeitet, sondern es soll einen Überblick geben über Art und Wesen der verschiedenen in Frage kommenden Reaktionen, so daß man in der Lage ist, eine Auswahl zu treffen und die ausgesuchten Reaktionen in der Originalarbeit aufzufinden. Das Buch ist mehr als ein Bericht. Es wird bald zum unentbehrlichen Rüstzeug eines jeden Laboratoriums gehören, in dem quali-

tative Untersuchungen auszuführen sind. Einer weiteren Empfehlung bedarf das Buch nicht.

W. D. Treadwell, Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. Gravimetrie, Elektroanalyse, Probierkunde der Edelmetalle und Gasanalyse. 284 Seiten. Verlag von Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1938. Preis geb. RM. 12.—.

Das vorliegende Buch bietet sehr viel mehr, als sein Titel erwarten läßt. Es behandelt in neuartiger Form die quantitative Analyse, beschränkt sich aber bewußt auf Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Probierkunde der Edelmetalle und Gasanalyse. In dem einleitenden Abschnitt finden sich lesenswerte Ausführungen über die Methoden der quantitativen Analyse, Abschnitte über die Gewichtsanalyse, die indirekte Analyse, über das Wägen, die Bestimmung des spezifischen Gewichtes, die Reduktion der Wägung auf den leeren Raum, die Prüfung der Gewichte, die Berechnung der Analysenfehler, die Vorbereitung der Substanz zur Analyse, das Reinigen der Substanz durch Sublimieren und Umkrystallisieren. Hierauf führt das Buch in die Kunst des Analysierens ein. Es folgen die Abschnitte über die Ausführung der Fällungen, die Behandlung der Niederschläge, das Eindampfen von Flüssigkeiten, die Methode der Aufschließung, Veraschung organischer Substanzen und Trennung der Stoffe durch Extraktion bzw. Destillation, die Herstellung und Prüfung reiner Reagenzien und die Konstanthaltung der Temperatur. Die Einzelbestimmung der Kationen und Anionen, nach Gruppen geordnet, Abschnitte über Trennungen und Einzelbestimmungen der Kationen, Probierkunde der Edelmetalle, über Gasanalyse behandeln auf verhältnismäßig engem Raum ein großes Tatsachenmaterial. Daß das Buch nicht für Anfänger bestimmt ist, ergibt sich schon aus der gewählten Art der Darstellung. Der erfahrene Chemiker wird sich in dem Buch rasch orientieren und die für ihn wichtige Methode herausuchen können. Gerade im Hinblick auf die kurze tabellenmäßige Fassung der Vorschriften wäre aber eine Vervollständigung der Literaturnachweise unbedingt wünschenswert. Die Vorschrift für die Bestimmung des Schwefels im Pyrit ist z. B. ausführlich wiedergegeben, so daß man danach arbeiten kann. Jedoch ist gerade der wichtigste Punkt, die Fällung der Sulfatlösung in der Siedehitze mit heißer Bariumchloridlösung in einem Akt, nicht mit angeführt, und es ist auch nicht gesagt, daß es sich bei der ganzen Methode um ein Kompensationsverfahren handelt. So kann man in dem einen oder anderen Fall hinsichtlich der Ausführlichkeit der Darstellung und der Einzelfragen verschiedener Meinung sein. Das tut aber dem Wert des Buches keinen Abbruch, das sich sehr bald den ihm gebührenden Platz in der analytischen Literatur sichern wird.

Wilhelm Klemm, Anorganische Chemie. Zweite, verbesserte Auflage. 175 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin 1938. Preis geb. RM. 1.62.

Das kleine Buch, dessen erste Auflage in der Sammlung Göschen vor wenigen Jahren¹⁾ erschienen ist, hat sich sehr rasch eingeführt.

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 101, 118 (1935).

Heute liegt schon die zweite, verbesserte Auflage vor. Die schwierige Aufgabe, im eng begrenzten Rahmen das große Gebiet der anorganischen Chemie zu behandeln und das Wesentliche hervorzuheben, hat Klemm mit großem Geschick gelöst. Eine Fülle von Tatsachen findet in übersichtlicher Anordnung klare Darstellung. Das Büchlein kann wärmstens empfohlen werden.

Herbert Funk, Die Darstellung der Metalle im Laboratorium. 25. Band. 183 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1938. Preis geb. RM. 9.80.

Als 25. Band ist in „Enkes Bibliothek für Chemie und Technik“, die L. Vanino herausgibt, das vorliegende Buch erschienen, das dem Studierenden ein Führer in der Laboratoriumsarbeit sein soll. Die Kenntnis der wichtigsten Operationen des präparativen Arbeitens wird vorausgesetzt. Funk gibt zunächst einen kurzen Überblick über die Darstellungsmethoden und bringt dann im speziellen Teil von fast allen Metallen Darstellungsverfahren und Vorschriften für ihre Reindarstellung. Dabei ist nicht nur die benutzte Literatur angegeben, sondern es wird auch auf weitere Literaturstellen verwiesen. Der Verfasser betont ausdrücklich, daß es nicht in seiner Absicht gelegen hat, eine erschöpfende Darstellung zu geben, sondern daß das Buch ausgesprochenermaßen eine Anleitung für den Unterricht darstellen soll. Die große Unterrichtserfahrung des Verfassers macht sich überall vorteilhaft bemerkbar; daher wird sich das Buch rasch in den Unterrichtslaboratorien einführen.

R. Fresenius.

Ein neues Verfahren zur Trennung der seltenen Erden kündigen W. Fischer, W. Dietz und O. Jübermann¹⁾ in einer vorläufigen Mitteilung an. Die Verfasser haben gefunden, daß es nicht oder nur teilweise mischbare Flüssigkeitspaare gibt, zwischen denen sich geeignete Verbindungen der seltenen Erden günstig verteilen lassen und daß die Verteilungskoeffizienten für die verschiedenen seltenen Erden hinreichend verschieden sind. Halogenide seltener Erden lassen sich z. B. zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln (Alkoholen, Äthern, Ketonen) verteilen, wobei die Verteilung durch andere Zusätze noch beeinflußt werden kann. Unter günstigen Umständen unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten für zwei aufeinanderfolgende Erden um bis zu 50%. Durch geeignetes Arbeiten kann man in einem Arbeitsgang Trennungen erzielen, die sonst nur nach sehr vielen fraktionierten Krystallisationen möglich sind. Wie weit sich dieses Trennungsprinzip ausbauen, auf andere schwer zu trennende Elemente übertragen und für analytische Aufgaben heranziehen läßt, muß abgewartet werden.

H. Hölemann.

Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemischen. Um Wasserstoff in Gasgemischen zu absorbieren, greifen D. T. Bonney und W. J. Huff²⁾ nach einer Kritik der Verbrennungsverfahren und der bisher benutzten

¹⁾ Naturwissenschaften 25, 348 (1937). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 9, 157 (1937).

Absorptionsmittel auf einen Vorschlag von C. Paal und W. Hartmann¹⁾ zurück, die Natriumpikrat und besonders wirksames und stabiles kolloidales Palladium als Katalysator für diesen Zweck benutzt haben. Um den Zeitaufwand für eine Bestimmung zu verringern, haben Bonney und Huff eine automatische Pipette zum Umpumpen des Absorptionsmittels konstruiert. In der Absorptionspipette (Zeichnung in der Originalarbeit) befindet sich eine elektromagnetisch betriebene Flüssigkeitspumpe. Wenn eine außen befindliche Spule von Gleichstrom durchflossen wird, hebt sich innerhalb eines passenden Rohres ein eiserner Tauchkörper und drückt die Füllung dieses Rohres durch ein Rückschlagventil und einen Sprühkopf in feinen Strahlen oben in das Gasgemisch. Ein zweites seitlich angebrachtes Rückschlagventil verhindert während dieser Bewegung, daß die Flüssigkeit durch die Ansaugöffnung entweicht. Wird die Spule durch einen Unterbrecher im Stromkreis stromlos, dann sinkt der Eisenkörper nieder, das erste Rückschlagventil schließt sich, das zweite öffnet sich und läßt Absorptionslösung in die Pumpvorrichtung eintreten. Diese Pipette wird in Verbindung mit einer gewöhnlichen Gasbürette (mit Wassermantel) für die Absorption des Wasserstoffs benutzt. Die Bürette ist mit einem Vorratsgefäß für das zu untersuchende Gas, mit einem zweiten Gefäß für Sauerstoff (zur Auffrischung des Absorptionsmittels) und mit einem Tropftrichter verbunden, der angesäuertes Salzwasser als Sperrflüssigkeit enthält. Im weiteren Verlauf ihrer Versuche haben die Verfasser günstigere Oxydationsmittel gefunden, die noch besser absorbieren und noch leichter wieder zu ihrer Ausgangsform aufoxydiert werden können, ohne daß der Palladiumkatalysator darunter leidet. Die Lebensdauer einer solchen Füllung ist entsprechend größer. Mit protalbinsaurem Natrium bereitetes kolloidales Palladium [Herstellungsvorschrift sehr ähnlich wie bei C. Paal und C. Amberger²⁾] dient als Katalysator. Als Oxydationsmittel kommen vor allem Chinone in Frage, weil diese leicht in die entsprechenden Hydrochinonverbindungen übergehen und umgekehrt, während sich die geprüften anorganischen Oxydationsmittel (Natriummetavanadat, zum Teil mit Zusätzen von Silber-, Cer-, Thorium-, Molybdän-, Wolfram-, Uran- und Manganverbindungen, oder EisenIII-citrat) sich als weniger wirksam erweisen. Man muß nur ein verhältnismäßig gut lösliches Chinon wählen (z. B. 1,2-Naphthochinon oder besser noch Anthrachinonsulfonate). Die Lösung von Naphthochinon verliert bald ihre Wirksamkeit. Um das brauchbarste Reagens herzustellen, ist es nicht nötig, ein besonderes Anthrachinonsulfonat rein zu isolieren, sondern man wählt die Herstellungsbedingungen so, daß vorwiegend das anthrachinon-2,7-disulfosaure Natrium entsteht, weil dieses am leichtesten löslich ist und in der konzentrierteren Lösung die Absorption schneller vor sich geht. Die Verfasser verwenden entweder Handelspräparate oder solche, die nach der Vorschrift von K. Lauer³⁾ hergestellt sind. Bonney

¹⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 243 (1910); vgl. diese Ztschrft. **54**, 505 (1915). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **37**, 124 (1904); vgl. diese Ztschrft. **49**, 288 (1910); Ber. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1398, 1401 (1905). — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **130**, 185 (1931).

und Huff haben zunächst durch vergleichende Versuche festgestellt, daß die Absorptionsgeschwindigkeit in konzentrierten Lösungen am günstigsten ist, daß die neue automatisch pumpende Pipette die Absorptionszeit auch gegenüber den Pipetten abkürzt, wo das Gasgemisch in feinen Blasen durch die Lösung perlt, und daß die neue Lösung schneller wirkt als die von Paal und Hartmann. Weil die Lösung bei 35—40° instabil wird und Palladium ausflockt, kann man die Absorption nur bei Temperaturen bis zu etwa 30° vornehmen und die mit der Temperatur steigende Reaktionsgeschwindigkeit nur bis zu dieser Grenze ausnutzen. Die Verfasser haben ferner eingehend untersucht, wie sich die Anthrachinonlösung gegenüber Gasgemischen verhält. Sauerstoff und Wasserstoff werden leicht absorbiert. In Gemischen mit Stickstoff läßt sich Wasserstoff natürlich glatt bestimmen. Bei einem Gehalt von 50% und aktiver Lösung dauert die Absorption etwa 10 Min. Das Verfahren läßt sich ebenfalls anwenden, wenn gesättigte Kohlenwasserstoffe zugegen sind. Hingegen stören Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff. Kohlenoxyd wird zusammen mit Wasserstoff absorbiert. Die Absorption geht langsam vor sich, weil der Katalysator vergiftet wird. Man kann den Katalysator wieder wirksam machen, indem man ihn mit Sauerstoff auffrischt. Schwefelkohlenstoff vergiftet den Katalysator in viel stärkerem Maße. Die Wasserstoffbestimmung wird unmöglich, das Palladium gewinnt erst wieder seine volle katalytische Fähigkeit, wenn es 2—3 Wochen in Berührung mit Luft gestanden hat. Nach dem Gesagten muß man also in der üblichen Gasanalyse Kohlendioxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Sauerstoff, Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff entfernen, ehe man Wasserstoff absorbieren kann. Um die Anwendbarkeit der vorgeschlagenen Absorptionslösung zu beurteilen, haben die Verfasser ihre Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff geprüft. 120 ccm der richtig bereiteten Lösung absorbieren noch gut nach der Aufnahme von 800 ccm Wasserstoff. Wenn die Lösung nur noch langsam mit Wasserstoff reagiert, enthält sie viel Hydrochinonverbindung und muß mit Luft oder Sauerstoff wieder aufoxydiert werden. Nach den Beobachtungen von Bonney und Huff nimmt die Lösung wieder so viel Sauerstoffäquivalente auf wie vorher Wasserstoffäquivalente; bei stark reduzierten Lösungen geht die Oxydation fast noch rascher vor sich als in gut wirkenden Lösungen die Wasserstoffaufnahme. Wenig reduzierte Lösungen absorbieren Sauerstoff langsam. Außerdem spielt der p_H -Wert der Lösung eine Rolle. Die Lösungen behalten ihre Aktivität lange bei, wenn nicht durch zu hohe Temperaturen Palladium ausgeflockt wird. Nach ihren Erfahrungen befürworten die Verfasser die Absorption von Wasserstoff im Gang der üblichen Gasanalyse, wenn man nicht vor der Bestimmung des Wasserstoffs Kohlenoxyd durch fraktionierte Verbrennung mit Kupferoxyd, sondern durch Absorption bestimmen will. Sie geben an, daß die Verbrennungsmethode mit Gemischen, die wenig Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten, weniger günstig ist als das neue Absorptionsverfahren. Um seine Anwendung zu erleichtern, müssen nur noch Wege gesucht werden, die Reagenslösung (kolloides Palladium und Anthrachinon-

disulfonat) bequemer herzustellen und die Nebelbildung der Lösung (wahrscheinlich durch Zugabe von Natriumhydroxyd) zu unterdrücken. Die Lösung wird um so stärker vernebelt, je älter sie ist. Im allgemeinen schlägt sich der Nebel rasch nieder, nachdem die Pumpvorrichtung außer Betrieb gesetzt ist.

H. Hölemann.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

R. Fresenius. O. Ripl.

Literatur. C. Weygand, Organisch-chemische Experimentierkunst. 772 Seiten. Verlag von J. A. Barth, Leipzig 1938. Preis geb. RM. 45.—.

Das organische Arbeiten ist schon vielfach dargestellt worden. Es gibt sicher sehr gute Anleitungen zum organisch-präparativen Arbeiten, von denen namentlich der Gattermann weit verbreitet ist. Das vorliegende Buch will nun die organisch-chemische Laboratoriumsarbeit als Experimentierkunst behandeln, da der Verfasser darin die beste Möglichkeit sieht, die ungeheuere Fülle des Tatsachenmaterials auf knappem Raum zusammenzufassen. Weygand behandelt im ersten Teil seines Buches die Materialien und Operationen, im zweiten Teil die Reaktionen, wobei zunächst die Herstellung der Kohlenstoff-Wasserstoffbindungen, dann die der Kohlenstoff-Halogenbindungen, der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen und deren Lösung behandelt werden. Es folgt die Herstellung der Kohlenstoffbindungen des dreiwertigen Stickstoffs und die Lösung der Kohlenstoff-Stickstoffbindungen, der Kohlenstoffbindungen des fünf-wertigen Stickstoffs, des zweiwertigen Schwefels, des sechswertigen Schwefels, die Herstellung der Kohlenstoff-Mehrfachbindungen am Gerüst, die Neubildung der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen und ihre Lösung, sowie schließlich die Umlagerung der Kohlenstoffverbindungen mit Ausnahme der sterischen. Im dritten Teil, der naturgemäß nicht so umfangreich ist wie die beiden ersten Teile, werden die chemische Analyse und die physikalische Kennzeichnung behandelt, d. h. die qualitative Elementaranalyse, die Identifizierung organischer Substanzen und ihr Nachweis in Gemischen, die quantitative Elementaranalyse und die quantitative Bestimmung von Atomgruppen. In dem Abschnitt „Physikalische Kennzeichnung“ werden abgehandelt die Bestimmung des Schmelzpunktes, des Siedepunktes, des spezifischen Gewichtes, der Viskosität, der Oberflächenspannung, der Löslichkeit, des Molekulargewichtes, ferner die Calorimetrie, die optische Refraktion, der Parachor, die optische Absorption, die Colorimetrie, die Nephelometrie, die optische Rotation und Polarimetrie und schließlich das Dipolmoment. Den Darstellungsmethoden werden stets einleitende Erläuterungen vorausgeschickt über die bei den einzelnen Synthesen und Herstellungsverfahren sich abspielenden chemischen und physikalischen Vorgänge. Bei der Beschäftigung mit dem Buch gewinnt man sehr bald die Überzeugung,

daß es in jedem organischen Laboratorium wertvolle Dienste leisten wird, da es bei aller Fülle des behandelten Materials klar und übersichtlich geschrieben ist.

R. Fresenius.

1. Elementaranalyse.

Stickstoff. Der qualitative Stickstoffnachweis in organischen Stoffen wird von J. B. Robertson¹⁾ in der Weise ausgeführt, daß die Substanz (0,02 g) in einem engen Verbrennungsrohr mit ungefähr dem gleichen Volumen Eisenfeilgrieß und 0,04 g Natrium oder Kalium vorsichtig bis zum Schmelzen des Alkalimetalls erhitzt und 3 Min. lang bei dieser Temperatur belassen wird, um dann noch 1 Min. lang mit voller Hitze der Bunsenflamme geglüht zu werden. Der noch heiße Rückstand wird in einem Mörser mit 10 ccm Wasser zerkleinert und abfiltriert. 5 ccm des Filtrats werden mit 1 ccm konz. Ferrosulfatlösung, 1 Tropfen Ferrichlorid- und 2 Tropfen Sodalösung aufgeköcht (2 Min.) und nach dem Abkühlen angesäuert. Um in Zweifelsfällen den Einfluß der gelben Eisenfärbung auf die bei Anwesenheit von Stickstoff auftretende Berlinerblaufärbung auszuschalten, wird Phosphorsäure zugesetzt und außerdem ein Blindversuch durchgeführt. 0,1 mg Stickstoff ist noch erkennbar.

Über Untersuchungen auf dem Gebiete der analytischen Chemie stickstoffhaltiger organischer Substanzen berichten J. W. Alexejewski und S. J. Golbreich²⁾. Sie beschäftigen sich mit der Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen, und zwar verwenden sie dafür die Methode der Alkalischmelze. Diese führt auch ohne Zusatz besonderer Reduktionsmittel zu reichlicher Entwicklung von Ammoniak und gibt bei Mononitroverbindungen quantitative Ausbeuten. Sie erfolgt in einem Röhrchen von 15 cm Länge und 1,2 cm Weite, das mit der Mischung der Substanz mit fein zerkleinertem Ätzkali beschickt wird. Das gebildete Ammoniak wird mittels eines mäßigen Luftstromes in 25 ccm 0,08 n-Schwefelsäure gesaugt, die sich in einem nach W. Mc K. Martin und J. R. Green³⁾ konstruierten Absorptionsapparat befinden. Da sich die Ausbeute an Ammoniak mit steigender Anzahl der Nitrogruppen erheblich verringert (sie beträgt bei Tetranitroverbindungen z. B. nur noch 50%), muß die Schmelze bei Polynitroverbindungen in Gegenwart von Zink erfolgen. Verläuft die Umsetzung auch dann noch nicht quantitativ, so empfiehlt sich einerseits die Verwendung von Ätzkali statt Ätznatron, andererseits die Verkleinerung der Abmessungen des Röhrchens (10 cm lang, 0,7 cm weit) und die Verringerung der Substanzmenge sowie der Ätzkalimenge. Das Ammoniak wird dann zweckmäßig in zwei Péligröttröhrchen aufgefangen und colorimetrisch mit Neßlers Reagens bestimmt. Die dann noch auftretenden Analysenfehler betragen nicht über 2%.

O. Ripl.

¹⁾ Journ. South Afric. chem. Inst. **20**, 17 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4135 (1937). — ²⁾ Chem. Journ., Ser. B, Journ. angew. Chem. (russ.) **9**, 1535 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4271 (1937). — ³⁾ Vgl. diese Ztschrft. **96**, 340 (1934).

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Gegenwart von Eiweißstoffen kann nach E. Hoff-Jørgensen¹⁾ nach dem Durchlüftungsverfahren erfolgen, wobei Temperatur, Wasserstoff-Ionen-Konzentration und Menge der Lösung konstant gehalten werden müssen. Sind a_1 und a_2 die mit gleichen Luftmengen (z. B. je 10 l) nacheinander ausgetriebenen Mengen Ammoniak, so berechnet sich dessen Gesamtmenge S unter Voraussetzung der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes und des Gleichgewichtes zwischen NH_3 in der flüssigen und in der Gasphase nach der

Formel
$$S = \frac{a_1}{1 - \frac{a_2}{a_1}}$$
. Die Flüchtigkeit des Ammoniaks wird durch ver-

schiedene Ionen verschieden beeinflusst, z. B. wird sie durch K' stärker erhöht als durch Na' , ebenso durch F' und OH' stärker als durch Cl' .

Für seine Versuche an Fischmehl verwendete der Verfasser z. B. folgende Pufferlösungen:

1. 1,4 Mole $\text{HBO}_3 + 0,7$ Mole $\text{KOH} + 4$ Mole KF in 1 l Wasser;
2. 1 Mol $\text{KOH} + 4$ Mole KF in 1 l Wasser. O. Ripl.

Eine Bestimmungsmethode, welche die direkte bromometrische Titration einiger Allylverbindungen und Allylbarbitursäurederivate ermöglicht, wird von Flora Wessel und Marta Keszler²⁾ beschrieben. Diallylessigsäure wird bestimmt, indem man 0,05—0,06 g in 10 ccm Methyl- oder Äthylalkohol löst, mit 15 ccm 20%iger Salzsäure versetzt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumbromid mit 0,1 n-Kaliumbromatlösung titriert, und zwar muß die alkoholische Diallylessigsäurelösung sofort titriert werden. Voraussetzung ist, daß die Konzentration der Salzsäure am Ende des Versuchs mindestens 10% beträgt und daß der verwendete Alkohol unter den gleichen Bedingungen kein Brom verbraucht.

Für die Allylbarbitursäurederivate, die zuerst mit Lauge hydrolysiert werden müssen, ist die Einwage so zu wählen, daß etwa 10—15 ccm an 0,1 n-Kaliumbromatlösung verbraucht werden, also z. B. von Diallylbarbitursäure 0,05—0,07 g, von Allylisopropyl- und Allylphenylbarbitursäure 0,13—0,16 g. Die Menge wird mit 5—6 ccm 10%iger Natronlauge 20 Min. am Rückflußkühler gekocht, nach Abkühlen mit 25 ccm 20%iger Salzsäure versetzt und nochmals abgekühlt. Man titriert bis auf schwach gelblichen Farbton, verdünnt mit 120—150 ccm Wasser, gibt einen Krystall Kaliumjodid und Stärkelösung zu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück $\left(1 \text{ ccm } 0,1 \text{ n-Kaliumbromatlösung entspricht } \frac{1 \text{ Mol}}{40000} \right)$.

O. Ripl.

Eine Farbreaktion zwischen Nitroprussid und Cystein gibt G. Scagliarini³⁾ an. Bringt man Cysteinchlorhydrat in wäßrig-methyl-

¹⁾ Kem. Maanedst. 17, 157 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4272 (1937). — ²⁾ Ber. ung. pharm. Ges. 13, 161 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 4136 (1937). — ³⁾ Atti Congr. Naz. Chim. pura appl. 5, I, 546 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3190 (1937).

alkoholischer Lösung mit Nitroprussidnatrium und Kaliumhydroxyd zusammen, so entsteht ein mikrokrystalliner Niederschlag von rotvioletter Farbe. Diese Reaktion läßt Cystein noch in einer Verdünnung von 1:60000 erkennen und ist jedenfalls durch das Vorhandensein von freien SH-Gruppen bedingt, da Cystin die Reaktion nicht gibt, wohl aber z. B. Glutathion.

O. Ripl.

Eine Modifikation der quantitativen Campherbestimmung nach E. K. Nelson¹⁾ wurde von W. J. Tischtschenko und M. A. Grechnew²⁾ ausgearbeitet. 0,6—0,8 g Campher werden mit genau 1,2 g Natriumbicarbonat und genau 21 ccm Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung in einem Kolben am Rückflußkühler 2 Stdn. bei 75° C erhitzt. Dann bringt man mit destilliertem Wasser auf 500 ccm, filtriert und titriert 25 ccm des Filtrats mit 0,2 n-Salzsäure gegen Methylorange. Gleichzeitig wird ein Blindversuch durchgeführt.

O. Ripl.

Für die Bestimmung von Harzsubstanzen in technischem Calciumacetat schlägt W. P. Semljanitzyn³⁾ folgendes Verfahren vor: 5 g technisches Calciumacetat werden mit 50 ccm Wasser, 50 ccm Salzsäure und 1,5 g pulverisierter Aktivkohle einige Minuten zum Sieden erhitzt. Die Aktivkohle mit den adsorbierten Harzstoffen wird auf einem gewogenen Goochtiegel gesammelt, die Säure und die Calciumsalze werden durch Waschen mit Wasser entfernt, und dann wird bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen und verbrannt. Die Gewichts-differenz (Inhalt des Goochtiegels minus 1,5 g Kohle) ergibt die Menge der Harzstoffe. Da die Aktivkohle zum Teil in Wasser und in Salzsäure löslich ist, muß durch Blindversuch der praktische Verlust auf 1,5 g jeder neuen Aktivkohle festgestellt werden.

O. Ripl.

Über die quantitative Bestimmung der Hexosen durch Gärung berichten O. Meyerhof und W. Schulz⁴⁾. Sie zeigen, daß bei der Vergärung reiner Zuckerlösungen mittels lebender Hefe in Stickstoffatmosphäre nur etwa 75% des vergärbaren Zuckers in Kohlensäure und Alkohol umgewandelt werden, während der übrige Teil bis auf einen kleinen Rest, der sich in Form nichtflüchtiger Kohlenstoffverbindungen in der Lösung befindet, von der Hefe assimiliert wird. Eine Steigerung der Ausbeute an Kohlensäure wird durch nicht vergärbare Zusätze, die assimilierbaren Stickstoff enthalten, erzielt unter gleichzeitiger Einschränkung der Zuckerassimilation durch die Hefe. Von den auf ihre Wirksamkeit untersuchten Stickstoffverbindungen steigern Ammoniumsulfat und Asparagin die Ausbeute im besten Fall, d. h. wenn die Gärung in Kohlensäureatmosphäre vor sich geht, bis auf 94%. Die besten Ergebnisse werden durch Zusatz von mit Trichloressigsäure enteiweißten Gewebsextrakten erzielt, ebenso mit Serum und Urin und deren Trichloressigsäurefiltraten. Man erreicht damit in Kohlendioxydatmosphäre

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 51, 779 (1912). — ²⁾ Chem. Journ., Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) 9, 1700 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3526 (1937). — ³⁾ Betriebslaboratorium (russ.) 4, 877 (1935); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 5003 (1937). — ⁴⁾ Biochem. Ztschrft. 287, 206 (1936).

bis zu 100% Ausbeute. Dies ergibt die Möglichkeit, den Zucker in Urin, Serum und Gewebsextrakten ohne weiteren Zusatz auf biochemischem Wege quantitativ zu bestimmen.

O. Riopl.

Die Löslichkeit der Thalliumsalze der Fettsäuren wurde von G. Canneri und D. Bigalli¹⁾ bestimmt, um darauf eine Methode zur Trennung der festen Fettsäuren von den flüssigen zu gründen. Die Verfasser untersuchten besonders die Löslichkeit der Thalliosalze der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachin- und Ölsäure, also der im Olivenöl hauptsächlich vorkommenden Fettsäuren, in wasserfreiem Aceton, absolutem Äther und 96%igem Alkohol. Es zeigte sich, daß die Löslichkeit des oleinsäuren Thalliums in warmem absoluten Äther erheblich größer ist als die der Thalliumsalze der gesättigten Fettsäuren, so daß man die Ölsäure durch ein geeignetes Fraktionierverfahren von den anderen Säuren des Olivenöls trennen kann. Von den Thalliumsalzen der gesättigten Fettsäuren löst sich das Salz der Myristinsäure in 96%igem Alkohol besonders leicht.

O. Riopl.

Für die Bestimmung der Glycerinsäure in freier und veresterter Form hat S. Rapoport²⁾ eine colorimetrische Methode ausgearbeitet, die auf einer von E. Eegriwe³⁾ angegebenen Farbreaktion mit Naphthoresorcin und konz. Schwefelsäure beruht. Diese Reaktion erwies sich für Glycerinsäure und ihren Mono- und Diphosphorsäureester als spezifisch und zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit aus, ist daher für biologische Untersuchungen besonders geeignet. Sie läßt sich auch für die quantitative Serinbestimmung in Eiweißkörpern verwenden, da Serin durch Desaminierung quantitativ in Glycerinsäure übergeht. Nicht anwendbar ist sie in Anwesenheit von Glykolsäure (bzw. auch Glykokoll), da diese mit Naphthoresorcin eine stark braune Färbung liefert. Für die Durchführung der Bestimmung ist die Vorschrift von Eegriwe in folgenden Punkten abgeändert worden:

1. Absolute Trockenheit der Probe als Bedingung für maximale Farbentwicklung;

2. Vergrößerung der Konzentration des Reagenses;

3. Verringerung der Schwefelsäuremenge und

4. Verlängerung der Erhitzungsdauer.

Das Optimum der Farbentwicklung liegt zwischen 150 und 400 γ Glycerinsäure; dementsprechend werden die Mengenverhältnisse gewählt.

O. Riopl.

Die quantitative Bestimmung von Formaldehyd und Benzaldehyd gelingt nach B. Carli und R. Airoidi⁴⁾ durch ein Verfahren, das die genannten Stoffe mit p-Toluolsulfonsäure-chloramid-natrium, dem sogenannten „Chloramin T“, titrimetrisch zu ermitteln erlaubt.

O. Riopl.

¹⁾ Annali Chim. appl. **26**, 430 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 2290 (1937). — ²⁾ Biochem. Ztschrift. **289**, 406 (1937). — ³⁾ Diese Ztschrift. **95**, 323 (1933). — ⁴⁾ Annali Chim. appl. **27**, 56 (1937); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4538 (1937).

Zur Analyse von Methanol-Äther-Wasser-Mischungen benutzt S. Doldi¹⁾ die Werte von D und n_D , die er in ein Dreikomponentensystem einträgt, um dann direkt den Gehalt an den einzelnen Bestandteilen ablesen zu können.

O. Ripl.

Eine Methode zur Bestimmung von Äthylalkohol-Äthyläther-Gemischen von J. Kubias²⁾ gründet sich auf die Erscheinung der kritischen Mischbarkeit von ternären Flüssigkeitsgemischen. Als dritte Komponente nimmt man eine 65%ige Glycerin-Wasser-Mischung. Man bestimmt die Menge des Zusatzes von letzterer zu dem zu untersuchenden Gemisch bis zur Aufhebung des Gleichgewichtes, das sich bei einem bestimmten Verhältnis der drei Komponenten bildet. Da das Maximalvolumen der dritten Flüssigkeit eine Funktion der Volumina der beiden andern Komponenten ist, läßt sich daraus die Zusammensetzung des binären Gemisches derselben ermitteln.

O. Ripl.

Für die Bestimmung von Isopropylalkohol mittels Eintauchrefraktometers bringen J. Batscha und S. Reznak³⁾ Ablesungstabellen, die den Gehalt von Isopropylalkohol-Wasser-Mischungen aus Ablesungen mit dem Zeiss-Eintauchrefraktometer bei 20—25° zu berechnen gestatten. Ferner machen die Verfasser Angaben über die Herstellung von wasserfreiem Isopropylalkohol. Sie fanden seine Dichte D_{20}^{20} zu 0,7867 und stellten über die Dichten D_{20}^{20} und D_{25}^{25} seiner Lösungen von 2 Vol.-% bis 25 Vol.-% Tabellen auf.

O. Ripl.

Für die Bestimmung des Acetylens in flüssigem Sauerstoff geben W. S. Tschernjak und I. I. Strishewski⁴⁾ folgende Vorschrift: In einem zylindrischen Gefäß dampft man 5 l flüssigen Sauerstoff bis auf 150—200 cm ein und bringt den Rest in einen mit Gasableitungsröhrchen versehenen Glaskolben. Die Absorption des im Gase enthaltenen Acetylens, das nach dem Verdampfen der Flüssigkeit schließlich noch durch eine heiße gesättigte Kochsalzlösung aus dem Kolben ausgetrieben wird, erfolgt in 3%iger ammoniakalischer Silbernitratlösung. Aus der Menge des gebildeten Acetylsilbers ergibt sich der Gehalt des flüssigen Sauerstoffs an Acetylen.

O. Ripl.

Die nicht durchnitrierten Kohlenwasserstoffe im Nitroxylol können nach W. Lenchold⁵⁾ in ähnlicher Weise bestimmt werden wie das Benzol in Nitrobenzol. Zur Trennung der letzteren verbindet man den Siedekolben, in welchem sich 200 cm neutrales Nitroprodukt befinden, mit einem Rückflußkühler, durch welchen die Dämpfe von siedendem 60%igen Äthylalkohol geleitet werden. Hier kondensiert sich das Nitrobenzol, während das Benzol durch den damit verbundenen einfachen Kühler in die Vorlage gelangt. Für Nitroxylol wird auf den Kolben ein mit siedendem Anilin oder Dichlorbenzol beschickter Dephlegmator aufgesetzt.

O. Ripl.

¹⁾ *Chimica e Industria* 19, 6 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3840 (1937). — ²⁾ *Chem. Obzor* 12, 5 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3840 (1937). — ³⁾ *Journ. Ass. Off. Agr. Chem.* 20, 107 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3840 (1937). — ⁴⁾ *Autogene Ind. (russ.)* 7, Nr. 2, 16 (1936); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3996 (1937). — ⁵⁾ *Ind. organ. Chem. (russ.)* 3, 35 (1937); durch Chem. Zentrbl. 108, I, 3996 (1937).

Zur Frage des colorimetrischen Nachweises von Guanidin nach M. X. Sullivan¹⁾ bemerkt der gleiche Verfasser²⁾, daß die von Ch. E. Braun und F. M. Rees³⁾ genannten Guanidinderivate den Nachweis mittels 1,2-naphthochinon-4-sulfosaurem Natrium nicht stören, wenn man vor dem Ansäuern etwas Hydroxylamin zusetzt. O. Ripl.

Für die Bestimmung der gesamten Harnsäure schlägt G. Vergez⁴⁾ haltbare Vergleichslösungen anorganischer Natur vor unter Angabe ihrer Zusammensetzung und von Arbeitsvorschriften. O. Ripl.

Die Bestimmung der Toluidine in wäßriger Lösung kann nach D. Cismaru⁵⁾ ebenso, wie es G. Spacu⁶⁾ für Anilin angegeben hat, durchgeführt werden, da sie gleichfalls mit Kupfersulfat und Rhodan ammonium in Wasser unlösliche Komplexsalze zu bilden vermögen. Letztere haben aber nicht die nach der Zusammensetzung der Anilinkomplexsalze zu erwartende Formel

$[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})(\text{H}_2\text{O})_5](\text{SCN})_2$, sondern die Formel $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_9\text{N})_2](\text{SCN})_2$.
O. Ripl.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. H. Klut, Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Siebente vermehrte und verbesserte Auflage. 201 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1938. Preis br. RM. 8.70.

Jeder Chemiker, der Wasseruntersuchungen ausführt, kennt wohl Kluts Anleitung zur Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle. Auf das Erscheinen früherer Auflagen ist an dieser Stelle hingewiesen worden⁷⁾. Nunmehr liegt die siebente Auflage des viel benutzten Buches vor, das in manchen Teilen den heutigen Anschauungen entsprechend umgearbeitet worden ist. Namentlich sind auch die Literaturangaben bis auf die neueste Zeit ergänzt worden. Einer besonderen Empfehlung bedarf das Buch nicht mehr, dessen Verfasser leider kurz nach Fertigstellung der neuen Auflage gestorben ist.

B. Bürger, Grundzüge der Trinkwasserhygiene. 2. Auflage. 303 Seiten. Verlag von Laubsch & Everth, Berlin 1938. Preis geb. RM. 15.—.

In der vorliegenden 2. Auflage des Buches, das mit einem Lichtbild des verstorbenen Verlegers Max Laubsch geschmückt ist, finden sich

¹⁾ Proc. Soc. exp. Biol. Med. **33**, 106 (1935). — ²⁾ Journ. of Biol. Chem. **116**, 233 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 4669 (1937). — ³⁾ Journ. of Biol. Chem. **114**, 415 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2952 (1936). — ⁴⁾ Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **75**, 83 (1937); vgl. Bull. Trav. Soc. pharm. Bordeaux **71**, 199 (1933). — ⁵⁾ Bulet. Soc. Chim. Romania **16**, 37 (1934); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 3526 (1937). — ⁶⁾ G. Spacu und O. Voicu, vgl. diese Ztschrift. **94**, 117 (1933). — ⁷⁾ Vgl. diese Ztschrift. **72**, 331 (1917) u. **85**, 158 (1931).

nach einem Vorwort des Herausgebers die folgenden Abschnitte: J. Behr: Geologie (Geologische Grundlagen der Hydrologie), C. Reichle: Hydrologie, H. Klut: Chemie, R. Kolkwitz: Biologie, B. Bürger: Bakteriologie. Ferner enthält das Buch von demselben Verfasser einen Beitrag über Hygiene und von H. Schmiedeberg ein Kapitel über Rechtsverhältnisse, in dem die wichtigsten Gesetze, Verordnungen und Erlasse auf dem Gebiet der Wasserversorgung zusammengestellt sind unter Berücksichtigung des Brunnenbaus. Die einzelnen Kapitel sind außerordentlich interessant und lesenswert. Jeder, der sich mit der Untersuchung und Beurteilung des Wassers als Trinkwasser beschäftigt, wird sich in dem Buch gern Rat holen bzw. sich über Dinge unterrichten, die ihm vielleicht ferner liegen. Am Schluß jedes Abschnittes werden Literaturangaben zu weiterem Studium der Materie angegeben.

H. Fuchß, H. Bruns und H. Haupt, Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser. 93 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1938. Preis kart. RM. 5.—.

Im Jahre 1930 traten in Leipzig zahlreiche Krankheitsfälle auf, die auf eine Vergiftung durch bleihaltiges Leitungswasser zurückzuführen waren. Durch die Schadensersatz-Prozesse, die sich 6 Jahre hinzogen, hat sich ein großes Aktenmaterial angehäuft, da in drei Instanzen die einschlägigen technischen, hygienischen und juristischen Fragen geprüft und geklärt worden sind. Dieses Material haben nun die drei Herausgeber, von denen H. Fuchß als Anwalt von etwa 70 Personen mit der rechtlichen Seite eingehend vertraut war, gemeinsam durchgearbeitet und haben in der vorliegenden Schrift das Wesentlichste der Öffentlichkeit zugänglich gemacht, um durch systematische Untersuchung der möglichen Gefahrenquellen für alle Zukunft die Gefährdung der Volksgenossen durch bleihaltiges Leitungswasser zu verhüten. Die Schrift zerfällt in einen juristischen, einen hygienisch-medizinischen, einen chemischen und einen methodischen Teil. In dem letzteren sind die Mindestanforderungen zusammengefaßt, die an die Methoden gestellt werden müssen, die im Betrieb eines Wasserwerks zur Anwendung gelangen. Jeder Chemiker, der mit der Untersuchung von Leitungswasser beschäftigt ist, sollte die Schrift gelesen haben.

K. Hennig, Chemische Untersuchungsmethoden für Weinbereiter und Süßmosthersteller. 102 Seiten. Verlag von Eugen Ulmer, Stuttgart 1938. Preis br. RM. 2.60.

In der von C. F. Rudloff herausgegebenen Schriftenreihe „Grundlagen und Fortschritte im Garten- und Weinbau“ ist als Heft 43 ein Büchlein erschienen, durch das der Weinbereiter und Süßmosthersteller die chemischen Untersuchungsmethoden zur Kontrolle des eigenen Betriebes kennenlernen soll. Die Ausführungsbestimmungen des Weingesetzes und die Normativbestimmungen setzen ja beim Weinbereiter und Süßmosthersteller die Kenntnis einfacher Untersuchungsmethoden voraus. Infolgedessen sind in der vorliegenden Schrift alle Unter-

suchungsmethoden behandelt, die bei einer einfachen Analyse in Frage kommen.

Außer der klaren, mit Abbildungen versehenen Beschreibung bekannter Untersuchungsmethoden bringt die Schrift im 2. Teil sehr wichtige Ausführungen über die Untersuchung der Kellerbehandlungsmittel.

Den Lebensmittelchemiker müssen namentlich die Abschnitte über Blauschönung und Rotschönung interessieren, zumal der Verfasser als Vorstand des Instituts für Biochemie und Weinchemie der Versuchs- und Forschungsanstalt Geisenheim a. Rh. über große Erfahrungen gerade auf diesem Gebiet verfügt.

Zum Schluß wird in einem besonderen Kapitel die Verbesserung der Moste und Weine besprochen. Die notwendigsten Tabellen (Alkoholtafel, Extrakttafel, Zuckeringstabelle) sind dem Büchlein beigegeben.

R. Fresenius.

Mit der Verwendbarkeit der chromatographischen Analyse zum Nachweis der künstlichen Färbung von Fetten und Ölen hat sich H. Thaler¹⁾ befaßt. Es wird folgende Arbeitsweise empfohlen: In einem

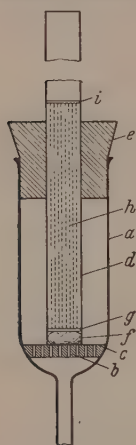


Abb. 46.

- a = Vorstoß
- b = Porzellansiebplatte
- c = Filtrierpapier
- d = Röhre zur Aufnahme des Adsorptionsmittels
- e = Gummistopfen
- f = Wattebauch
- g = Filtrierpapier
- h = Adsorptionsmittel
- i = Filtrierpapier.

Vorstoß a (s. Abb. 46), der mittels Gummistopfens auf eine Saugflasche aufgesetzt wird, bringt man ein Porzellansiebplättchen b, das mit einem passenden Stückchen Filtrierpapier c bedeckt wird. Das zur Aufnahme des Adsorptionsmittels dienende Rohr d wird mittels eines zweiten Gummistopfens auf dem Vorstoß befestigt und so weit durchgeschoben, bis es auf dem Filtrierpapier fest aufsitzt. In das Rohr bringt man einen Wattebauch f von 0,5 cm Höhe und darauf wiederum ein Filtrierpapierblättchen g. Das Rohr hat eine Länge von 300 mm und eine lichte Weite von 10 mm. Als Adsorptionsmittel wurden Aluminiumoxyd, nach H. Brockmann standardisiert²⁾, und Clarit, eine Bleicherde, verwendet. Man füllt zweckmäßig das Aluminiumoxyd trocken in das Rohr in einer Höhe von 12–15 cm. Clarit wird zunächst mit einer kleinen Menge Benzol aufgeschlämmt. Luftblasen müssen vermieden werden. Zur eigentlichen Bestimmung werden 10 g Fett in 30 cm Benzol gelöst. Diese Flüssigkeit wird dann in das Rohr gebracht und langsam durchgesaugt, so daß die gesamte Flüssigkeitsmenge in 1 Stde. durchfiltriert ist. Hierauf wird das Rohr zweimal mit Benzol gefüllt und in gleicher Weise das Lösungsmittel durchgesaugt. Die adsorbierten Bestandteile werden in der Röhre zurückgehalten. Während bei Verwendung von Aluminiumoxyd zweckmäßig

¹⁾ Fette u. Seifen 44, 38 (1937). — ²⁾ Erhältlich bei E. Merck.

Farbstoff	Aluminiumoxyd	Verhalten gegen	Clarit
Carotin kryst. reinst	sehr zarter gelber Ring, Filtrat gelb		Oberfl. feucht: schwarzgrün Oberfl. trocken: graublau
Carotin techn.	Oberfl. hellgelb, darunter dünner orange gelber Ring, Filtrat gelb		Oberfl. trocken: dunkel moosgrün, anschließend breite graugrüne Zone
Carrot Oil (techn. Präparat)	Oberfl. gelb, darunter schmaler hellgelber Ring, im übrigen rosa		Oberfl. feucht: schwarzgrün
Xanthophyll (öllöslich)	Oberfl. sehr schwach rötlichgrau		Oberfl. trocken: blaugrün
Anatto, gelöst in Sojaöl	Oberfl. stark orangerot		Oberfl. trocken: schmutziggrau
Bixin (reinst)	wie Anatto		Oberfl. hell grasgrün, übriges rosagrau
Safran-Extrakt (Benzol)	Oberfl. orange gelb, darunter hellgelber Ring		Oberfl. dunkel rotbraun
Calendula-Extrakt (Benzol)	Oberfl. hellgelb, darunter ein gelber, ein rosa Ring und vier himbeerrote Ringe		Oberfl. trocken: dunkel gelbgrün, anschließend hellblauer Ring
Curcuma-Extrakt (Benzol)	Oberfl. orangerot, darunter orangeroter Ring		Oberfl. trocken: schwarzgrün, anschließend schmaler, hellblauer Ring
Alkannin (techn. Präparat)	Oberfl. violett, darunter blaßgelber Ring		Oberfl. feucht: blutrot
Dimethylgelb	keine Adsorption		Oberfl. trocken: hellbraun
p-Aminoazobenzol	gelber Ring, rasch wandernd		Oberfl. trocken: hellila
Martius-Gelb	Oberfl. orange gelb		Oberfl. trocken: blutrot
Sudan III	roter, rasch wandernder Ring, darunter ein gelber und ein rosa Ring		Oberfl. trocken: blutrot
Scharlach R	rotbrauner Ring, langsam wandernd		keine Adsorption breiter violetter Ring, übriges rosarot
Fett-Ponceau	himbeerroter Ring		breiter himmelblauer Ring, darunter rosa breiter hellblauer Ring

die gefüllten Röhren in benzolfuchtem Zustand geprüft werden, waren bei Verwendung von Clarit die Zonen erst dann gut zu erkennen, wenn die Röhren vorher durch Durchsaugen von Luft getrocknet waren. Das Verhalten von Fettfarbstoffen gegenüber Aluminiumoxyd und Clarit zeigt die Tabelle S. 449.

R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

R. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. Claus Ungewitter, Verwertung des Wertlosen. Unter Mitarbeit von W. Greiling, W. Koeck und E. Barth von Wehrenalp. 304 Seiten. Verlag von Wilhelm Limpert, Berlin 1938. Preis geb. RM. 7.80.

Das vorliegende Werk, das der Hauptgeschäftsführer der Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie verfaßt hat, liest sich wie ein Roman. In der Zeit des Vierjahresplans ist dieses Buch von besonderer Bedeutung, da es zeigt, welche Stoffe, die bislang unbeachtet blieben oder als Abfallprodukte nicht genutzt werden konnten, heute zu Bedeutung und Wert gelangen. In den einzelnen Kapiteln wird die Gewinnung der Werte aus der Luft, aus dem Meer, aus geringwertigen mineralischen Rohstoffen, aus Torf, ferner aus den Rohstoffen des Waldes oder aus landwirtschaftlichen Roh- und Abfallstoffen geschildert. Die Probleme der Altmaterialverwertung werden ebenso behandelt wie die Nutzung des Mülls und der städtischen Abwässer. Besonders interessiert natürlich den Chemiker die Verwertung der Abfallprodukte in der chemischen Technik. Neben diesen Tatsachen bringt das Buch aber auch sehr viele Anregungen für künftige Arbeit. Jeder Chemiker, ganz gleichgültig, auf welchem Sondergebiet er arbeitet, sollte daher dieses Buch lesen, weil es die größeren Gesichtspunkte herausarbeitet. Diese Bedeutung des Buches geht auch aus dem Geleitwort hervor, das der Beauftragte für den Vierjahresplan, Generalfeldmarschall Göring, dem Werk mitgegeben hat:

„Chemie und Technik sind Wegbereiter deutscher Arbeit und Deutscher Leistung. Zu keiner Zeit war ihr Einsatz auf allen Gebieten des wirtschaftlichen Lebens wichtiger als heute.

Die deutsche Chemie hat in den letzten Jahren schwierigste Aufgaben angepackt und mit zähem rastlosen Eifer gemeistert. Das vorliegende Buch berichtet eindrucksvoll von solchen Erfolgen, die durch die Genialität der Erfinder und im Zusammenwirken bester Fachkräfte erzielt wurden.

Die Lebensrechte des deutschen Volkes erfordern gebieterisch, daß diese Pionierarbeit unermüdlich fortgesetzt wird.“

Das Buch ist das Hohelied chemischer Leistungen.

Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie, Chemie in allen Lebensbereichen. Ein Plan von der Stoffumwandlung durch die chemische Industrie. Entwurf von Claus Ungewitter, bearbeitet von H. Wegner. Verlag von Wilhelm Limpert, Berlin 1938. Preis kart. RM. 5.—.

Als „Chemie in allen Lebensbereichen“ hat die Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie einen Plan von der Stoffumwandlung durch die chemische Industrie herausgegeben, den Claus Ungewitter entworfen, H. Wegner bearbeitet hat. Der große Plan, der als Wandkarte für Vorträge und Unterricht gedacht ist, läßt die Beziehungen zwischen Rohmaterialien, Zwischenprodukten und Fertigprodukten in der chemischen Industrie erkennen und gibt ein anschauliches Bild davon, welche Bedeutung die chemische Industrie in allen Teilen der Wirtschaft hat. Mit Recht heißt es in dem dem Plan beigegebenen Vorwort, daß das Schaffen der chemischen Industrie nicht wie das Schaffen anderer Industriezweige begrenzt ist durch die Stoffe, die bearbeitet oder die Gegenstände, die hergestellt werden, sondern einzig und allein durch die Anwendungsmöglichkeit der chemischen Technik. Diese Grenze wird aber durch die Arbeit unserer Wissenschaftler von Jahr zu Jahr immer weiter hinausgeschoben.

L. Seidler, Tabellen 1. über die Gehalte an Protein, Fett, N-freien Extraktstoffen, Rohfaser und Asche, 2. über das Vielfache (10—24%) der Gehalte an Protein und Fett bei einigen der wichtigsten Futtermittel. 7 Seiten. Verlag von J. Neumann, Neudamm und Berlin 1938. Preis geb. RM. 2.—.

Die Tabelle I gibt den durchschnittlichen Gehalt an Protein, Fett, stickstofffreien Extraktstoffen, Rohfaser und Asche für diejenigen Futtermittel an, die in der Hauptsache zur Herstellung von Mischfutter dienen; die Tabelle II bringt das Vielfache der Gehalte an Protein und Fett für einige wichtige Futtermittel, und zwar von 10—24% in ganzen Prozenten. Beide Tabellen sollen einerseits den Herstellern von Mischfuttern die Berechnung der Zusammensetzung ihrer Mischfutter erleichtern, andererseits werden sie den Untersuchungsanstalten und öffentlichen Laboratorien bei der Untersuchung von Mischfutter von Wert sein. Die den Tabellen zugrunde liegenden Zahlen sind den bekannten Werken von O. Kellner, E. Pott und namentlich dem Buch von M. Kling „Die Handelsfuttermittel“¹⁾ entnommen.

Claus Koepfel. Feuerfeste Baustoffe. 296 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1938. Preis geb. RM. 17.—.

In der heutigen Zeit wird das vorliegende Buch, das als 18. Band der von H. Carlsohn herausgegebenen Sammlung „Chemie und Technik der Gegenwart“ erscheint, sicher vielen Chemikern willkommen sein, die sich über das Wesen der feuerfesten Stoffe aus Silicaten und silicathaltigen Massen unterrichten wollen. Es behandelt also die Anwendung der Silicatwissenschaften auf die Praxis der Darstellung feuerfester Baustoffe und deren Verhalten. Nach einer kurzen Einleitung wird zunächst das Einstoffsystem Kieselsäure behandelt, dann werden die Mehrstoffsysteme der Kieselsäure in feuerfesten Massen und die Förderung der Kieselsäureumwandlungen im Silicastein durch Fremdstoffzusätze besprochen, und zum Schluß wird die Kieselsäure als

¹⁾ Vgl. diese Ztschrft. 74, 424 (1928).

Gemengteil nichtsilicatischer feuerfester Massen abgehandelt. Ein Namen- und Sachverzeichnis erleichtert die Benutzung dieses Buches sehr wesentlich.

A. Jenny, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums. 224 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig 1938. Preis geb. RM. 15.—.

Als Band 42 der von B. Rasso herausgegebenen „Technischen Fortschrittsberichte“ erschienen, bietet das Buch eine gute Übersicht über die elektrolytische und chemische Herstellung von Schutzschichten auf Aluminium und seinen Legierungen und über deren Anwendung. Bei der außerordentlichen Bedeutung, die ein wirksamer Korrosionsschutz für alle hat, ist eine genaue Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse von besonderer Bedeutung. In dem allgemeinen Teil gibt der Verfasser zunächst einen Überblick über die Vorgänge bei der Auflösung von Salzen in Wasser, über das Verhalten der Metalle gegen Flüssigkeiten und gegen Gase und über die anodischen Vorgänge an den Metallelektroden. Kapitel über die chemischen Eigenschaften des Aluminiums und seiner Legierungen, über das elektrolytische Verhalten und die anodische Oxydation dieses Metalls folgen. Im speziellen Teil werden dann behandelt die Schutzschichten, die chemischen Vorgänge an den Elektroden und im Elektrolyten, die Badüberwachung, die Materialbeschaffenheit und Form der Gegenstände als Ursachen von Fehlern in der Schicht und die technischen Oxydationsverfahren. Ein kurzer Überblick über die chemischen Verfahren zur Herstellung von Schutzschichten auf Aluminium und seinen Legierungen beschließt das Buch.

R. Fresenius.

Zement. Für die Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Portlandzement gegen Sulfat enthaltende Wasser hat R. W. Stenzel¹⁾ folgendes Verfahren angewendet. Aus dem Zement werden durch Anrühren mit 40% Wasser Platten der Größe $5 \times 11,5 \text{ cm}$ und von $0,32 \text{ cm}$ Dicke hergestellt und diese durch eine Woche andauerndes Lagern unter Wasser erhärtet und getrocknet. Nunmehr werden sie auf der einen Seite mit einem wasserundurchlässigen Überzug versehen und in eine 10%ige Natriumsulfatlösung eingelegt. In Zeitabständen von mehreren Tagen wird mittels eines geeigneten Gerätes, wie beispielsweise eines Sphärometers, die erfolgte Krümmung gemessen, wobei die Verbiegung dem vierfachen Wert der Längenänderung der Probeplatte entspricht. Im allgemeinen genügt die Bestimmung der Verkrümmung nach einer Versuchsdauer von 7 und von 21 Tagen, worauf der Unterschied in den beiden Werten eine Maßzahl für die Angreifbarkeit des Zements darstellt. Bei Werten unterhalb $0,025 \text{ mm}$ ist der Zement als sulfatbeständig anzusprechen. An Stelle von Natriumsulfatlösung kann auch Magnesiumsulfatlösung als Versuchsflüssigkeit dienen.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 8, 263 (1936).

Den Einfluß der Höhe des Vakuums und der Dauer des Nassens auf die Bestimmung der scheinbaren Porosität und des wahren spezifischen Gewichtes haben H. Oliver und K. M. Roberts¹⁾ näher nachgeprüft. Das Ergebnis ist stets um so zuverlässiger, je länger das Vakuum aufrecht erhalten wird und je höher dieses ist. Es wird ferner auf die Bedeutung der Ermittlung der Genauigkeit der scheinbaren Porosität im Verhältnis zur Bestimmung der verschlossenen Hohlräume und auf die hieraus zu ziehenden Folgerungen hingewiesen. Bei einzelnen keramischen Materialien war es unmöglich, übereinstimmende Werte bei der Untersuchung von zwei Proben zu erhalten.

Über eine Schnellmethode zur Bestimmung der Zusatzmengen in Portlandzement und Puzzolan-Portlandzement hat N. N. Jurganow²⁾ berichtet. Zu 0,25 g Zement werden 10 ccm n-Salzsäure zugegeben; der Säureüberschuß wird mit 0,25 n-Natronlauge zurücktitriert. Aus dem Gehalt an freiem Kalk wird mittels einer Tabelle, die auf Erfahrungswerten beruht, die Zusatzmenge festgestellt.

Die Einteilung der Zemente nach ihrem Gehalt an Kalk und an Aluminaten hat M. Spindel³⁾ abgelehnt. Es wird vielmehr vorgeschlagen, die Zusammensetzung der Zemente als Vierstoffsystem $\text{CaO} - \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ in einem Vierstoffparallelogramm darzustellen. Eine ähnliche Darstellung wird für die Zusammensetzung von Beton und für die Beziehungen zwischen Mischungsverhältnis, Wasser-Zement-Faktor, Raumgewicht und Verarbeitungsvermögen vorgeschlagen.

Für die betriebsmäßige Nachprüfung der Zusammensetzung von frischem Zement genügt nach einem Hinweis von L. D. Jerschow⁴⁾ bei einer genügend gleichbleibenden Zusammensetzung der Klinker und Zusatzstoffe die laufende Ermittlung eines Anteils, beispielsweise des Calciumoxyds. Hierfür wird folgende Methode vorgeschlagen: 0,5 g Zement werden mit 10—20 ccm destilliertem Wasser angerührt; der Brei wird nach Zugabe von 10 ccm konz. Salzsäure und einiger Krystalle Kaliumchlorat 1 Min. lang zum Sieden erhitzt und sodann mit siedendem Wasser auf etwa 250—300 ccm verdünnt; hierzu gibt man 60 ccm siedende Ammoniumoxalatlösung und daraufhin etwa 75 ccm Ammonium- oder Natriumacetatlösung bis zum Umschlag von Methylorange nach Orange oder Gelb. Nach erneutem Aufkochen wird die Lösung filtriert und der Niederschlag mit warmem ammoniumacetathaltigen Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat frei von Chlor-Ionen ist. Nunmehr wird der Niederschlag in 5%iger warmer Schwefelsäure aufgelöst, die Lösung auf 70° erhitzt und mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert.

Die verschiedenen analytischen Schnellmethoden, die in der Zementindustrie gebräuchlich sind, hat F. W. Meier⁵⁾

¹⁾ Trans. ceram. Soc. **35**, 337 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, II, 2595 (1936). ²⁾ Zement (russ.) **3**, 27 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3691 (1935). ³⁾ Beton u. Eisen **34**, 269 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3690 (1935). ⁴⁾ Zement (russ.) **3**, 37 (1935); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 142 (1936). ⁵⁾ Zement **24**, 517 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3563 (1935).

besprochen. Im einzelnen wird auf folgendes hingewiesen. Die übliche Fällungsmethode mit Ammoniak ergibt leicht um 1—2% zu hohe Werte für den Gehalt an Aluminiumoxyd, da dieses seinen Wassergehalt hartnäckig festhält. Bei der gravimetrisch durchgeführten Oxychinolinmethode werden dagegen genaue Werte erhalten. Wenn auf die Bestimmung der Kieselsäure verzichtet wird, genügt der Aufschluß mit Flußsäure-Schwefelsäure; anschließend wird der Rückstand geglüht, mit Natriumbisulfat aufgeschlossen und die Oxychinolinmethode angewendet.

Für die Schnellbestimmung des Calciumoxyds im Klinker hat N. S. Kossow¹⁾ folgendes Verfahren empfohlen. 0,2—0,4 g der gepulverten Probe werden innerhalb 2 Min. in 5—7 ccm Salzsäure (1:2) unter Zusatz von 2—3 Tropfen Salpetersäure gelöst; daraufhin erhitzt man 3 Min. lang zum Sieden, verdünnt mit 40—50 ccm heißem Wasser und setzt sofort 10 ccm 10%ige Weinsäurelösung zu. Nach nochmaligem Aufkochen werden portionsweise 10 ccm 10%ige Oxalsäurelösung zugegeben, die Lösung wird bis zur alkalischen Reaktion mit Ammoniak versetzt, nochmals 5—10 Min. lang aufgeköcht, durch ein Filter mittlerer Dichte filtriert, der Niederschlag mit heißem destillierten Wasser ausgewaschen, durch Auftropfen von 10—15 ccm 25%iger Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach Auswaschen des Filters mit 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Dauer einer Bestimmung beträgt nur 35—45 Min., die Abweichungen der Ergebnisse von denen der Standardmethode sollen 0,1% nicht überschreiten.

Über die Bestimmung des freien Kalkhydrates in erhärteten Zementen und Zement-Traßmischungen sowie des gebundenen Kalkhydrates in erhärteten Kalk-Traßmischungen hat V. Rodt²⁾ folgendes berichtet. Es konnte nachgewiesen werden, daß die in den Trassen enthaltenen Alkalimengen nur zum geringsten Teil in 28%iger Salzsäure löslich sind und bei der Titration des freien Kalks nach der Glykolatmethode nicht mehr als etwa 5% Fehler bei den Angaben für die Mengen des freien Kalkes bewirken können. Zur Beurteilung des Kalkbindungsvermögens in den Traßzementen wird das Durchsickern von Probekörpern mit Druckwasser empfohlen, das dann auf seinen Gehalt an Alkalien und Kalk untersucht wird.

Für eine Schnellmethode zur Bestimmung des Kieselsäuregehaltes in Portlandzement hat E. E. Maczkowske³⁾ die Beobachtung zugrunde gelegt, daß durch Zusatz von 0,5 g Ammoniumchlorid zu 0,5 g Zement vor dem Lösen in Salzsäure die in der Probe enthaltene Kieselsäure sofort in unlöslicher Form ausgeschieden wird. Es ist daher ein mehrfaches Eindampfen der Lösung bis zur Trockne nicht mehr erforderlich. Die Auflösung der Probe erfolgt nach Zugabe von 5 ccm konz. Salzsäure durch halbstündiges Erhitzen auf einem Dampfbad; daraufhin wird filtriert, der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen, geglüht

¹⁾ Zement (russ.) 4, 44 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1046 (1936). — ²⁾ Zement 25, 161 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 4488 (1936).

³⁾ Journ. Res. Nat. Bureau of Standards 16, 549 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3582 (1936).

und gewogen. Bei einem Vergleich des neuen Verfahrens mit der Standardmethode wurde für sieben Zemente sehr gute Übereinstimmung erhalten.

Die Bestimmung der Kieselsäure in Zement, Klinker, Kalkstein, Rohmehl und Ton mit Überchlorsäure wird von E. A. Ledyard¹⁾ als Normmethode vorgeschlagen.

Eine Methode zur Bestimmung der Sulfatbeständigkeit von Portlandzementen haben H. Mc Larmour, E. Mc Master und O. C. Frei²⁾ ausgearbeitet. Um die Einwirkungsdauer der aggressiven Wässer abzukürzen, ist es möglich, nach 14tägiger Lagerung bei Raumtemperatur die Proben jeweils nach einer Woche einmal einen Tag lang auf 204° unter Druck zu erhitzen. Einzelheiten über die Versuchsdurchführung und die erhaltenen Ergebnisse sind in der Originalarbeit einzusehen.

Für die Bestimmung des Sulfatgehaltes in Portlandzement hat R. B. Rudy³⁾ folgende Art der Versuchsdurchführung empfohlen. 0,5 g des Zementpulvers werden mit einem Gemisch von 5 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm Wasser behandelt; die klare Lösung wird abfiltriert und auf 200 ccm verdünnt; in einem Trübungsmesser nach Wagner wird die Bariumsulfatbildung beobachtet, die nach Zugabe von 0,5 g krystallisiertem Bariumchlorid nach einer Rühdauer von 30 Sek. erhalten wird. Bei dem Trübungsmeßgerät wird die Schwächung eines schmalen Lichtbündels beobachtet. Seine Eichung erfolgt mit Lösungen bekannten Sulfatgehaltes unter Einhaltung genau gleichbleibender Versuchsbedingungen, wobei vor allem die Temperatur und die Form des zugegebenen Bariumchlorids beachtet werden müssen. Die Schwankungen in der sonstigen Zusammensetzung des Portlandzementes sind dagegen auf die Art der Körnung des Bariumsulfatniederschlages ohne wesentlichen Einfluß.

Die verschiedenen Methoden für die Schnellanalyse von Zement hat N. A. Tananajew⁴⁾ zusammengestellt. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

H. Brückner.

Sand und Ton. Für die Prüfung von Glasquarzsanden hat T. Schauer⁵⁾ folgende Schnellmethode empfohlen. Eine bestimmte Menge Sand wird 20 Min. lang auf 700° erhitzt; zwecks Ermittlung des Eisengehaltes wird die abgekühlte Probe mit einer Glühprobenskala von bekannten Eisengehalten verglichen. Ebenso wird der Humusgehalt colorimetrisch bestimmt, indem eine Sandprobe mit Kalilauge gekocht und die erhaltene Färbung mit Standardlösungen verglichen wird.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Humusstoffen in Sand und Kies hat L. Tronstad⁶⁾ ausgearbeitet.

¹⁾ Rock Products 39, 55 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1999 (1936).

²⁾ Rock Products 39, Nr. 6, 46 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1781 (1936). ³⁾ Journ. Res. Nat. Bureau of Standards 16, 555 (1936); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 3458 (1936).

⁴⁾ Arb. VI. allruss. Mendelejew-Kongr. theor. angew. Chem. (russ.) 2, 379 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, II, 1226 (1936).

⁵⁾ Sprechsaal Keramik, Glas, Email 68, 616 (1935); durch Chem. Zentrbl. 107, I, 410 (1936).

⁶⁾ Tidsskr. Kjem. Bergves. 15, 18 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, II, 3691 (1935).

Zu diesem Zweck werden 100 g des Sandes mit 50 ccm Sodalösung (D 1,10) verrührt und das Ganze wird 24 Stdn. lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Nach Filtration wird die Farbtiefe des Extraktes colorimetrisch mit einer organischen haltbaren Standardlösung verglichen, die durch Auflösen von 0,046 g Diazo-Reinblau, 0,015 g Metanilgelb und 0,002 g Brillantcrocein in 1 l Wasser hergestellt und im Dunkeln aufbewahrt wird. Die Methode soll sich sehr gut bewährt haben, da die nicht humifizierten Pflanzenreste, die die Mörtel Eigenschaften weniger beeinflussen, nicht erfaßt werden. Die an Kalk gebundenen Humusstoffe werden bei der alkalischen Extraktion nur wenig angegriffen; falls sie in höherem Maße vorhanden sind, werden sie vor der Extraktion mit Salzsäure gespalten und ausgewaschen.

H. Brückner.

Vergleichende Untersuchungen nach verschiedenen Methoden zur Bestimmung der „Tonsubstanz“ in Kaolinen, Tonen und tonerdereichen Böden haben A. Abel und K. Utescher¹⁾ vorgenommen. Bei dem Aufschluß von reinen Kaolinen mit Salzsäure nach Kallauner und Matejka sowie mit Schwefelsäure nach der Methode der Preuß. Geologischen Landesanstalt werden praktisch die gleichen Ergebnisse erhalten; es ist zu beachten, daß durch den Salzsäureaufschluß die Plagioklase, durch den Schwefelsäureaufschluß die Orthoklase stärker angegriffen werden. Die erstere Methode versagt dagegen bei tonigen Verwitterungsprodukten, da bei dem erforderlichen dreistündigen Glühen der Probe bei 700° neben einer Substanzveränderung eine teilweise Sinterung eintritt, die die Löslichkeit in Salzsäure erschwert. Bei Rohkaolinen und kaolinisierten Tonen muß die chemische Untersuchung durch mikroskopische Methoden ergänzt werden.

Bei der Untersuchung derartiger Rohstoffe ist stets zu beachten, daß Ton und Kaolin in ihrem chemischen Aufbau grundsätzlich verschiedene Körper darstellen und auch bei ihrer Entstehung andersartigen Einflüssen unterworfen waren.

H. Brückner.

Eine neue genaue Laboratoriumsmethode zur Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von Schmierölen hat H. Brückner²⁾ kürzlich veröffentlicht. Ein wesentliches Kennzeichen für die Eignung von thermisch hochbeanspruchten Schmierölen, wie Motorschmierölen von Verbrennungskraftmaschinen, Heißdampfzylinderölen, aber auch z. B. Oberschmierölen und anderen, ist deren Verdampfungsverhalten bei höherer Temperatur.

Es läßt sich am genauesten erkennen durch Ermittlung der Verdampfbarkeit in dem gesamten Temperaturbereich von Raumtemperatur bis etwa 500°. Es wird daher ein neuartiges Verdampfungsgerät beschrieben, das allen Anforderungen für die Bestimmung der Verdampfbarkeit gerecht wird, für sämtliche Arten von Schmierölen anwendbar ist und schließlich gleichzeitig den Verdampfungsrückstand ohne Mehrarbeit erhalten läßt.

¹⁾ Ztschrft. f. Bodenkunde u. Pflanzenernährung 42, 277 (1936). —

²⁾ Angew. Chem. 51, 53 (1938).

Das Verdampfungsgerät (Abb. 47) besteht aus einem mit Isoliermantel gegen Wärmeabstrahlung geschützten zylindrischen Metallblockofen aus Rotguß, Messing oder Kupfer (A) von 30 cm Länge und 8 cm Durchmesser, der in der Achse eine durchgehende Bohrung von 24 mm Durchmesser und dicht daneben parallel dazu bis zur Blockmitte eine engere Bohrung von 12 mm für die Aufnahme des Temperaturmeßgerätes (B) enthält. Ein Blockofen ist deshalb gewählt, weil die Temperatur über eine größere Strecke des Ofens gleichmäßig zu halten ist. Die Heizung erfolgt in der üblichen Weise durch Umwickeln des Zylindermantels (C) mit einem Chromnickelband. In die mittlere Bohrung des Ofens wird ein Rohr (D) aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarzglas (42 cm Länge, 22 mm Außendurchmesser, 1 mm Wandstärke) eingesetzt und durch dieses von unten bei a ein mit einem Strömungsmesser eingestellter Stickstoffstrom von 5 l/Stde., der einer Stahlflasche entnommen wird, durchgeleitet. Etwa 40 cm oberhalb der Oberkante des Ofens wird eine automatische Waage (E) mit einem Meßbereich (F) bis 500 mg angeordnet. Als solche hat sich z. B. eine Spezialwaage Weka I der Vereinigung Göttinger Werke mit einer Unterteilung auf 2 mg (Ablesegenauigkeit 1 mg) als geeignet erwiesen. An dem Waagebalken (G) wird ein dünner Platindraht befestigt, an dem wiederum ein kleiner Platintiegel (H) von zylindrischer Form (25 mm hoch, 10 mm äußerer Durchmesser, 0,2 mm Wandstärke) angehängt wird, der in seiner unteren Hälfte mit ausgeglühter Asbestwolle ausgestopft wird.

In den Platintiegel werden 0,300 g Schmieröl eingewogen, der Tiegel wird in das Innere des oben offenen Quarzrohres so eingehängt, daß er sich etwas unterhalb der Blockmitte befindet, und der Stickstoffstrom angestellt. Die Waage wird durch Auflegen von Bleischrot auf die Schale (I) auf einen Ausschlag von etwa 350 mg eingestellt, so daß ein genügender Spielraum bei einer vollkommenen Verdampfung des Öls vorhanden ist. Die Beheizung des Ofens erfolgt für einen Temperaturanstieg von 3° je Min., worauf mit Abständen von 5, 2 und schließlich 1 Min. der Gewichtsverlust an dem Zeiger der Waage abgelesen wird. Die gesamte Durchführung des Versuchs bis zu gleichbleibendem Tiegelgewicht erfordert etwa 2½ Stdn. Anschließend wird der Tiegel nach Herausnehmen und Erkalten wieder gewogen und so der Verdampfungsrückstand gleichzeitig mit ermittelt. Die erforderliche Endtemperatur beträgt etwa 450—550° je nach der Art des Öls.

Der Verlauf des Verdampfungsverhaltens der verschiedenen Öle hinsichtlich Verdampfungsbeginn, Hauptgebiet der Verdampfung und Verdampfungsrückstand läßt weitgehende Schlüsse über das thermische Verhalten der einzelnen Öle zu. An Stelle des rein kurvenmäßigen Vergleichs

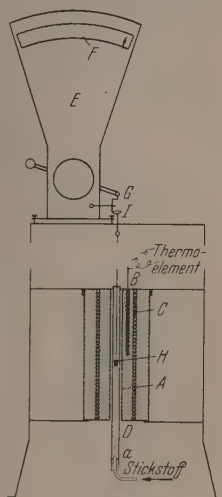


Abb. 47.

wird ferner für wissenschaftliche Untersuchungen vorgeschlagen, die Öle ähnlich den Kraftstoffen nach einer „Kennziffer“ zu charakterisieren. Zu diesem Zweck werden aus der Verdampfungskurve die 5, 15, 25 usw. bis 95% Verdampfbarkeit entsprechenden Temperaturen abgelesen, addiert und durch 10 dividiert. Die Kennziffer stellt dann das arithmetische Mittel der zehn abgelesenen Temperaturen dar. Neben dieser Kennziffer der mittleren Verdampfungstemperatur ist es ferner oft zweckmäßig, die gesamte Breite des Verdampfungsbereiches zahlenmäßig ausdrücken zu können. Diesem Zweck dient die Fraktionierungsziffer, die erhalten wird, indem man die Summe der Abweichungen der Verdampfungstemperaturen bei 5, 15, 25 usw. bis 95% von der Kennziffer (mittlere Verdampfungstemperatur) mit 0,2 multipliziert.

Ein Beispiel soll dies näher erläutern:

Tabelle I.

Verdampfbarkeit eines Motorenschmieröls (Sommeröl).

Verdampfbarkeit	Abweichungen von der mittleren Verdampfungstemperatur von 402°
5%—268°	134
15%—332°	70
25%—370°	32
35%—400°	2
45%—420°	18
55%—432°	30
65%—440°	38
75%—445°	43
85%—450°	48
95%—460°	58

Kennziffer: 402

Fraktionsziffer: 94,6

Tabelle II.

Art des Schmieröls	Verdampfungsbeginn (5% Verdampfung) °C	Kennziffer	Fraktionierungsziffer	Nichtverdampfbarer Rückstand %
Oberschmieröl	160—180	290—320	< 100	1
Sommerschmieröl für Kraftfahrzeugmotoren	250—270	380—410	< 100	1
Desgl. Winterschmieröl .	220—250	360—380	< 100	1
Zweitaktergemischöl . .	240—270	370—390	< 100	0,2
Heißdampfzylinderöl . .	280—300	400—425	< 80	3

Auf Grund zahlreicher Versuche kann die Beschaffenheit geeigneter Mineralschmieröle hinsichtlich ihrer Verdampfbarkeit charakterisiert werden (Tabelle II, S. 458). Dabei bleiben die sonstigen Anforderungen hinsichtlich Viscosität, Stockpunkt, Asphaltgehalt usw. unberührt.

H. Brückner.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von
W. Dehio.

Arsen. Zur Zerstörung der organischen Substanz beim Arsennachweis werden verschiedene Verfahren angegeben. So geben E. Kahane und M. Pourtoy¹⁾ ein Salpetersäure-Schwefelsäure-Perchlorsäureverfahren an, bei dem keine Bildung von ArsenIII-Verbindungen zu befürchten ist. Bei der toxikologischen Untersuchung erhitzt man vorsichtig 200 g der Substanz in einem 2 l-Kolben mit 100 ccm Salpetersäure (D 1,39) und 50 ccm Schwefelsäure (D 1,81) und steigert die Temperatur nach dem Zusammenfallen des Schaumes bis auf 180—200°. Während der ganzen Zeit läßt man dauernd Salpetersäure zutropfen und schließlich eine Mischung von 1 Volumen Perchlorsäure (D 1,61) mit $\frac{1}{2}$ Volumen Salpetersäure, wobei darauf zu achten ist, daß weder eine starke Bräunung noch eine Verkohlung eintritt.

Nach Versuchen von F. P. Carey, G. Blodgett und H. S. Satterlee²⁾ treten bei den Säureaufschlüssen stets Verluste an Arsen ein. Auch bei Verbrennungen von Substanzen in der Sauerstoffbombe wurde dieselbe Beobachtung gemacht. Infolgedessen haben die Verfasser eine besondere Apparatur zur Verbrennung in der Sauerstoffbombe zusammengestellt, wobei sie zwischen Bombe und Absorptionsgefäß eine Nebelkammer einschalten und die Verbrennungsgase über verdünnte Salzsäure leiten. Außerdem wird mittels eines Rohres Ammoniak in den Kammerraum eingeleitet, so daß sich Nebel von Chlorammonium bilden, die ein quantitatives Ausfällen der im Gas verteilten feinen Teilchen von Arsentrioxyd bewirken. Nach dieser Methode kann man bei geringen Einwagen von 0,5—1,0 g Substanz die Verbrennung in 15—25 Min. beenden. Die Verfasser benutzten als Absorptionsflüssigkeit eine verdünnte Schwefelsäure (1:3) und wenden zum Nachweis selbst die Methode nach Gutzeit an.

Zur quantitativen Bestimmung von Spuren von Arsen hat J. F. Reith³⁾ die von Th. v. Fellenberg⁴⁾ vorgeschlagene Arbeitsweise noch verfeinert, so daß sich mit ihr colorimetrisch noch Mengen bis zu 0,2 γ Arsen bestimmen lassen. Voraussetzung ist selbstverständlich, daß nur Chemikalien pro analysi und vollständig arsenfreies Wasser zur Verwendung gelangen. Die Zerstörung der organischen Substanz führt Reith in der Weise aus, daß er diese (Milch) mit Perhydrol zu gleichen Teilen mischt und zu einer auf 100—150° erhitzten Schwefelsäure hinzugibt, wobei eine beginnende Verkohlung durch sofortige Zugabe von

¹⁾ Journ. Pharm. Chim. [8] **23**, 5 (1936); durch Chem. Zentrbl. **107**, I, 4046 (1936). — ²⁾ Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 327 (1934). —

³⁾ Pharm. Weekbl. **69**, 1358 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3746 (1933). — ⁴⁾ Vgl. diese Ztschrft. **81**, 156 (1930).

Perhydrol zu beseitigen ist. Etwa vorhandenes Fett zerstört man zum Schluß durch Zugabe von einigen Kubikzentimetern Perhydrol oder 1 bis 2 *ccm* konzentrierter Salpetersäure. Zur Beseitigung der Nitrosylschwefelsäure setzt man der abgekühlten Flüssigkeit 5 *ccm* 10%ige Oxalsäurelösung hinzu und erhitzt bis zum Sieden. Darauf bringt man die Flüssigkeit unter Nachspülen mit 2mal 2,5 *ccm* Wasser in ein Fraktionierkölbchen nach v. Fellenberg, setzt einige Tropfen 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung hinzu und dann noch 250 *mg* frisch zerriebenes Ferrosulfat. Nach Durchmischung fügt man noch 2,5 *ccm* 37%ige Salzsäure und 0,1 *ccm* einer Kaliumbromidlösung zu, die je Kubikzentimeter 0,2 *g* Kaliumbromid enthält, und verschließt den Kolben. Dessen Seitenrohr taucht man in 4 *ccm* Wasser ein, die sich in einem mit Schliffstopfen versehenen Reagensglase befinden, das man in einen Kolben mit kaltem Wasser stellt. Man erhitzt zuerst den Fraktionierkolben mit ganz kleiner Flamme, bis alle Luft vertrieben ist, und destilliert dann mit größerer Flamme 40 Sek. lang. Man entfernt die Vorlage, spült das Seitenrohr mit einigen Tropfen Wasser ab, löscht die Flamme und bestimmt in 0,3 *ccm* des Destillates den Salzsäuregehalt je Kubikzentimeter.

Ist die Anwesenheit von Antimon, Quecksilber oder Selen in der zerstörten Substanz zu befürchten, so benutzt man als Vorlage ein dem Fraktionierkolben gleichendes Destillationskölbchen und beschickt die Vorlage mit 6 *ccm* Wasser. Dem Destillat setzt man in diesem Falle allmählich 5 *ccm* konzentrierte Schwefelsäure und nach Abkühlung noch 1 *ccm* 37%ige Salzsäure, 250 *mg* Ferrosulfat und 0,1 *ccm* der Kaliumbromidlösung hinzu und destilliert dann nochmals, wie oben ausgeführt. Reith hat in einer anderen Arbeit¹⁾ den Einfluß von Sb^{+++} , Hg^{++} , Bi^{+++} , Cu^{++} , Fe^{+++} und SeO_4^{--} auf die quantitative Bestimmung des Arsens untersucht und dabei gefunden, daß die Anwesenheit der genannten Ionen sie unmöglich macht. Zur Sicherheit ist daher stets eine zweite Destillation des Arsens als Arsentrichlorid auszuführen. Qualitativ dagegen gelingt noch der Nachweis von Arsen in Antimonverbindungen bei Arsengehalten von 1:20000 und in Wismut- und Eisenverbindungen bei Gehalten von 1:40000.

Die colorimetrische Bestimmung führt man bei Arsengehalten von 0,2—2,0 γ in dem Arsenfläschchen nach v. Fellenberg (eine Abbildung findet sich in der Originalarbeit) aus, wobei man in den unteren Teil der Capillare ein Stück hygroskopischer Gaze von 1×2 *cm* gibt, die man mit einer 5%igen Bleiacetatlösung getränkt und dann getrocknet hat. Außerdem gibt man noch in die Capillare ein 1 *mm* breites und 2mal mit alkoholischer 5%iger Sublimatlösung getränktes und wieder getrocknetes Streifchen dünnen Schreibmaschinenpapiers (100 *qcm* = 0,65 *g*). Die zu prüfende Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser oder mit 25%iger Salzsäure auf 2,5 *ccm*, so daß der Gehalt an Salzsäure 10% beträgt, gibt

¹⁾ Pharm. Weekbl. **70**, 369 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 3746 (1933).

etwa 0,5 g arsenfreies Zink oder besser zwei Plättchen Aluminium und 0,2 ccm einer 2%igen Zinnchlorürlösung in 10%iger Salzsäure hinzu und verschließt die Flasche. Nach 25—40 Min. ist die Bestimmung beendet; man vergleicht die Färbung des Sublimatpapiers mit der von Standardmustern bekannten Gehalts.

Bei Arsengehalten von 2,0—10,0 γ kann man die Bestimmung in einem kleinen Erlenmeyerkolben von 20 ccm ausführen und benutzt dazu 12 ccm der Flüssigkeit, die man mit drei Körnchen Zink zu 0,5 g oder mit drei Plättchen Aluminium sowie mit 1 ccm der Zinnchlorürlösung versetzt.

Auch eine titrimetrische Bestimmung gibt Reith an, die bei Mengen von mehr als 20 γ Arsen gute Resultate gibt. Dazu gibt man eine gemessene Menge des Destillats in ein mit Teilung und Schliffstopfen versehenes Reagensglas, bringt die Flüssigkeit auf einen Gehalt von 5% Salzsäure, setzt 1—2 Tropfen wäßrige Methylorangelösung (1:10000) hinzu, erwärmt auf 30—40° und titriert mit einer 0,001 n-Kaliumbromatlösung bis zur Entfärbung. Man benutzt dazu eine Mikrobürette mit einer Teilung in 0,01 ccm. Nebenbei muß ein Blindversuch ausgeführt werden. 1 ccm der 0,001 n-Kaliumbromatlösung entspricht dabei 37,5 γ Arsen.

Ebenfalls zur Bestimmung geringer Mengen Arsen, besonders bei Reihenuntersuchungen, empfehlen G. A. Quincke und M. Schnetka¹⁾ das elektrolytische Verfahren von C. Mai und H. Hurt²⁾, das die Verfasser etwas modifiziert haben. Sie haben die Apparatur dahin abgeändert, daß die Anode in eine Tonzelle eingeschlossen wird, um zu verhindern, daß zerstäubte Teilchen des Bleidioxys von der Elektrode in die zu prüfende Lösung gelangen. Diese soll frei von Halogenwasserstoffsäure, Antimon und Kupfer sein und darf kein höheres spezifisches Gewicht als die 12%ige Schwefelsäure besitzen. Nach Einschaltung eines elektrischen Stromes von 2 Amp. und 10—12 Volt gibt man die zu prüfende Lösung langsam durch einen Tropftrichter, dessen Abflußrohr dicht über der Flüssigkeitsoberfläche des Kathodenraumes endet, in die 12%ige Schwefelsäure. Die sich an der Kathode entwickelnden Gase leitet man durch ein vertikal gerichtetes, 10 cm langes Glasröhrchen von 9 mm Durchmesser, in das man ein 6 mm breites Streifchen Schreibpapier legt, das man mit einer 5%igen alkoholischen Quecksilberbromidlösung getränkt und getrocknet hat. Nach 45 Min. ist die Bestimmung beendet und man kann die Farbe des Quecksilberpapierstreifens mit der von selbsthergestellten Standardstreifen vergleichen. Ein Zwischenschalten von Bleiacetatpapier oder von mit Bleiacetatlösung getränkter Watte halten Quincke und Schnetka für überflüssig; sie machen aber darauf aufmerksam, daß Feuchtigkeit die Stärke der Farbtöne beeinflusst, und empfehlen daher bei Reihenbestimmungen entweder die warmgewordene Schwefelsäure zu wechseln oder das Gefäß zu kühlen.

¹⁾ Ztschrift. f. Unters. d. Lebensm. 66, 581 (1933). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrift. 44, 321 (1905).

H. Tannenholz und Kathleen Muir¹⁾ konnten bei der Behandlung von Gewebeschnitten nachweisen, daß die bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff in solchen Schnitten auftretenden gelben Krystalle kein Arsentrisulfid sind, sondern höchstwahrscheinlich eine Schwefelproteinverbindung darstellen. Die Versuche wurden sowohl an Gewebeschnitten ausgeführt, die mit Arsen behandelt waren, als auch an solchen ohne Arsen.

Neue Arsenglühröhren beschreibt G. Lockemann²⁾. Sie unterscheiden sich von den üblichen dadurch, daß beide Enden ebenso eng ausgezogen sind, wie die verengten Röhrenteile. Dadurch können diese Teile auch noch zur Herstellung von Arsenspiegeln ausgenutzt werden. Der Arbeit sind Abbildungen von solchen zwei- bis dreiteiligen Röhren beigegeben.

W. Dehio.

Zum Bleinachweis. Über die Untersuchung der Leichenasche eines wahrscheinlich an chronischer Bleivergiftung gestorbenen Arbeiters berichtet H. Jesser³⁾. Die Asche wurde zuerst zerkleinert und dann warm mit verdünnter Salzsäure bis zur fast vollständigen Lösung ausgezogen und noch heiß filtriert; nach Zugabe von 30 *ccm* 0,5%iger Kupfersulfatlösung wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der entstandene Niederschlag wurde nach dem Abtrennen ausgewaschen und in heißer, verdünnter Salpetersäure gelöst; dann wurde auf 100 *ccm* aufgefüllt. Die eine Hälfte wurde mit Schwefelsäure abgeraucht und das Bleisulfat zur Wägung gebracht, während aus der anderen Hälfte das Blei elektroanalytisch als Bleidioxid abgeschieden und gewogen wurde. In der gesamten Leichenasche, deren Gewicht 2055 *g* betrug, wurden nur 0,0194 *g* Blei gefunden, so daß die Frage, ob es sich hier um eine Bleivergiftung gehandelt hatte, offen blieb.

Nach E. Sieber⁴⁾ läßt sich der histochemische Nachweis von Blei in Knochen in der Weise führen, daß man die Knochen in Gegenwart von Schwefelwasserstoff entkalkt, wobei das Blei als Sulfid fixiert wird. In der Arbeit werden auch noch genauere Angaben darüber gemacht, in welchen Schichten der Knochen die Bleianlagerungen hauptsächlich stattfinden.

W. Dehio.

Zur Bestimmung von Benzol bei Vergiftungen empfiehlt M. Péronnet⁵⁾ die von Chavassieu und Morel⁶⁾ angegebene Farbreaktion von m-Dinitrobenzol mit Lävulose. Diese gibt bei Einhaltung bestimmter Konzentrationen und bei konstanter Temperatur Farbtensitäten, die dem Gehalt an m-Dinitrobenzol proportional sind, wobei die Abweichungen unter 1% betragen. Zur Ausführung versetzt man 10 *ccm* einer alkoholischen Dinitrobenzollösung (1:1000) bei 25° mit 10 *ccm* 10%iger

¹⁾ Arch. Pathology **15**, 759 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2712 (1933). — ²⁾ Angew. Chem. **49**, 252 (1936). — ³⁾ Süddeutsche Apotheker-Ztg. **74**, 65 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2628 (1934). — ⁴⁾ Arch. f. exper. Path. u. Pharm. **181**, 273 (1936); durch Chem. Zentrbl. **108**, I, 1745 (1937). — ⁵⁾ Journ. Pharm. Chim. [8] **20**, 145 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3017 (1934). — ⁶⁾ Compt. rend. **143**, 966 (1906).

Natronlauge, 5 *ccm* 1°₀iger Lävuloselösung und 4 *ccm* Alkohol und vergleicht die Färbung nach 15—20 Min. mit der einer Standardlösung. Nach etwa 1 Stde. beginnt die Färbung zu verblassen. W. Dehio.

Zum Nachweis und zur Bestimmung von Aloe bei Post-mortem-Untersuchungen geben G. F. Hall und W. M. Keightley¹⁾ ein Verfahren an. Man trocknet 50 *g* Mageninhalt ein, entfettet ihn mit trockenem Äther und kocht den Rückstand 2mal je 30 Min. mit je 100 *ccm* 60°₀igem Alkohol am Rückflußkühler aus. Dann filtriert man und wäscht den Rückstand mit demselben Alkohol nach. Das Filtrat behandelt man mit einem Überschuß einer schwach sauren Bleiacetatlösung, welcher so viel Alkohol zugesetzt ist, daß der Alkoholgehalt 60°₀ beträgt. Dann filtriert man, entbleit das Nitrat mit Natriumsulfat, filtriert wiederum und wäscht mit 60°₀igem Alkohol nach; einen Teil des Filtrats prüft man nach H. Bornträger²⁾ und den anderen Teil nach L. Schoutelen³⁾. Zur Entfernung von Gallenpigmenten eignet sich eine 0,2 n-alkalische, an Alkohol 60°₀ige Lösung, die man mit 0,5 *g* Kohle auf 25 *ccm* Flüssigkeit 5 Min. einwirken läßt. W. Dehio.

Zur Isolierung und zum Nachweis von Cantharidin bei Vergiftungen liefert E. Lefébure⁴⁾ einen Beitrag, in dem er dessen Isolierung aus einem Kaffeeaufguß beschreibt. Zuerst neutralisiert man 100 *ccm* des Aufgusses mit Kalilauge (1:15), gibt dann von der Lauge noch 2 *ccm* über den Neutralpunkt hinzu und dampft auf 10 *ccm* ein. Dabei bildet sich Kaliumcantharidat. Durch 3maliges Ausschütteln mit je 10 *ccm* Chloroform entfernt man Fett und Coffein, gibt dann die wäßrige Schicht in 75 *ccm* Benzol, neutralisiert mit Salzsäure (D 1,186) und gibt 0,5 *ccm* der Säure im Überschuß hinzu. Man kocht noch 1 Stde. am Rückflußkühler, filtriert und trocknet die das Cantharidin enthaltende Benzollösung im Vakuum bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur. Das zurückbleibende Rohcantharidin wäscht man mit 3 *ccm* einer Mischung aus, die aus 19 Volumteilen Petroleum und 1 Volumteil absolutem Alkohol besteht. Die Flüssigkeit gießt man durch ein Wattefilter, löst die im Kolben und auf der Watte zurückgebliebenen Krystalle in Chloroform und engt diese Lösung auf 1 *ccm* ein. Man läßt den Rest in einem Aluminium-Mikroschälchen bis zur Trockne verdunsten und trocknet ihn zuletzt über Schwefelsäure. Mit den erhaltenen Krystallen führt man eine Mikrosublimation aus, bei der die Krystalle des Cantharidins kleine, schräg rhombische, farb- und geruchlose Prismen bilden, die in Wasser unlöslich, in warmen verdünnten Alkalien und Chloroform aber löslich sind, ohne Rückstand sublimieren und bei 218° schmelzen.

Zur Identifizierung löst man die Krystalle in 1 Tropfen warmer 10°₀iger Kalilauge, aus welcher das Kalium-Cantharidat in Form eingesechnittener Prismen auskrystallisiert; löst man diese in 1 Tropfen Wasser und 2 Tropfen Salzsäure (D 1,186), so erhält man wieder Cantharidin (aber in kleineren Krystallen) und Chlorkalium. W. Dehio.

¹⁾ Analyst 58, 518 (1933). — ²⁾ Diese Ztschrft. 19, 165 (1880).

³⁾ Vgl. diese Ztschrft. 31, 723 (1892). — ⁴⁾ Journ. Pharm. Belg. 15, 527 (1933); durch Chem. Zentrbl. 104, II, 2168 (1933).

Zur genauen Erforschung von Vergiftungen mit Solanin hat S. G. Willimott¹⁾ verschiedene Untersuchungen an Kartoffelproben ausgeführt. Dabei wurde die Methode nach A. Bömer und H. Mattis²⁾ zur Bestimmung des Solaningehaltes benutzt. Die gefundenen Solaninmengen waren sehr verschieden und ergaben je nach der Sorte entweder geringe oder hohe Werte; der höchste gefundene Wert betrug dabei 48,9 mg-% Solanin. Von den einzelnen Reaktionen für Solanin führt Willimott außer den bekannten noch zwei neue an. So zeigte sich, daß Solanin nach dem Lösen in heißem Amyl- oder Äthylalkohol beim Erkalten regelmäßig eine feste Gallerte bildet und auch mit einer Lösung von Antimontrichlorid in trockenem Chloroform beim Stehen eine tiefrote Farbe gibt.

W. Dehio.

Über eine giftige Verfälschung von Linsen berichtet P. Brun³⁾. Die Grünfärbung dieser Linsen war künstlich mit einem Triphenylmethan-derivat hervorgerufen worden, und zwar war dieser Farbstoff offenbar in unreiner, arsenhaltiger Form verwendet worden, was aus der Schwere der Erkrankung hervorging.

W. Dehio.

Über die Untersuchung der färbenden Substanz bei Mehlen aus denaturiertem Getreide macht C. Gicquel⁴⁾ folgende Angaben. Finden sich in solchen Mehlen blaue Stellen, deren Farbe bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure in Grün umschlägt, so handelt es sich um Methylenblau. Dieses wird auch von einer 10%igen Zinnchlorürlösung entfärbt. Zum Nachweis bestreut man mit dem Mehl Filtrierpapierstreifen, die man mit einer Tanninlösung befeuchtet hat. Dabei entsteht bei Anwesenheit von Methylenblau eine Blaufärbung, die sich mit Wasser oder noch besser mit Alkohol auswaschen läßt und beim Betupfen mit Essigsäure sofort verschwindet.

W. Dehio.

¹⁾ Analyst 58, 431 (1933). — ²⁾ Vgl. diese Ztschrft. 71, 91 (1927). — ³⁾ Ann. falsific. 27, 88 (1934). — ⁴⁾ Ann. falsific. 27, 91 (1934).

Namen- und Sachverzeichnis

zum 114. Band.

Namenverzeichnis.

(Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

- Abderhalden, E. Die Ninhydrinprobe als Tüpfelreaktion 239.
- Abel, A. und Utescher, K. Bestimmung der „Tonsubstanz“ in Kaolinen, Tonen und tonerdereichen Böden 456.
- Adamowitsch, W. W. siehe Schemjakin, F. M.
- Airoldi, R. siehe Carli, B.
- Alexandrow, S. A. und Raisski, S. J. Bestimmung von Stickstoff von Kupfer, Titan und Aluminium in Stählen 51.
- Alexejewski, J. W. und Golbreich, S. J. Bestimmung von Stickstoff in Nitroverbindungen 441.
- Aliverti, G. Ausströmungsmethode zur Untersuchung der atmosphärischen Radioaktivität 42.
- Aliverti, G. und Rosa, G. Untersuchung der atmosphärischen Radioaktivität 41, 42.
- Amberger, C. siehe Paal, C.
- Ambler, J. A. und Byall, S. Einfluß der Nichtzuckerstoffe auf die Zersetzung der Saccharose während der Caramelisierungsprobe 294.
- Andreen-Svedberg, A. siehe Forbes, W. H.
- Atkins, C. siehe Cuthill, R.
- Atom-Kommission der Internationalen Union für Chemie. Internationale Tabelle der stabilen Isotopen 1938 427.
- Auerforschungsstiftung. Lichttechnische Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe. — Neues Anwendungsgebiet für Lanthan und Lanthanverbindungen (Preis ausschreiben) 80.
- Augusti, S. Mikronachweis von zweiwertigem Kupfer mit Bromwasserstoffsäure 134.
- v. Baeyer, Adolf. Aufschluß organischer Substanz 323.
- Baker, G. und Jordan, D. C. B. Gehaltsbestimmung von Aconitum 366.
- Bambach, K. und Rider, T. H. Bestimmung des Alkohols in Tinkturen 370.
- Bartos, D. und Buchgraber, J. Prüfung von Desinfektionsmitteln 373.
- Batscha, J. und Reznek, S. Bestimmung von Isopropylalkohol mittels Eintauchrefraktometers 445.
- Beck, G. siehe Rosenthaler, L.
- Beeson, C. siehe Stone, H. W.
- Benedetti-Pichler, A. A. und Spikes, W. F. Untersuchungen über die mikro-qualitative Trennung der Ammoniumsulfidgruppe 127. — Qualitative Mikro-Trennungsmethoden in der Aluminium-Chromgruppe 131.
- Benrud, C. siehe Merrill, H. B.
- Berg, Richard, Fahrenkamp, E. S. und Roebling, W. Mikronephelometrische und mikrocolorimetrische Anwendung des Thionalids 289.
- Berger, E., Geffcken, W. und v. Stößer, K. Bestimmung der Oberfläche von Glasgrieß 364.
- Berger, F. Nachweis einer Verfälschung von Baldrianwurzel 369.
- Bergmann, M. und Mecke, F. Bestimmung von Chrom und Eisen in Brihen und Leder 315.
- Berka, F. siehe Kubelka, V.
- le Berre, M. Mikrobestimmung reduzierender Zucker in Körperflüssigkeiten 238.
- Berry, N. E. siehe Shuman, A. C.
- Bertram, S. H. Nachweis tierischer Fette und Öle in Fettmischungen 150.

- Bertrand, G. und de Saint-Rat, L. Mikro-Farbreaktion des Kupfers mit Urobilin 132.
- Bhattacharjee, S. N. siehe Ghose, M. N.
- Biddle, D. A. Rückgewinnung des Chloroforms ausgebrauchter Dithizonlösungen 431.
- Bigalli, G. siehe Canneri, G.
- Bliss, H. H. siehe Smith, G. Frederick.
- Blodgett, G. siehe Carey, F. P.
- Bobin, P. L. Bestimmung des Thoriums nach der Emanationsmethode 42.
- Bobkow, P. und Rupnowskaja, M. Bestimmung der Fructose 297.
- Bode, H. und Ludwig, H. Chemisches Praktikum für Mediziner 426 [L].
- Böttger, W. Empfindlichkeit chemischer Reaktionen 111, 112. — Krystallfällungen auf dem Objektträger 125. — Siehe auch van Nieuwenburg, C. J.
- Bogatzki, G. Methode zur photometrischen Bestimmung des Wolframs im Stahl 170.
- Bolotnikow, S. M. und Grinberg, F. L. Colorimetrische Bestimmung von Belladonna-Extrakten in Arzneimittelmischungen 366.
- Bolte, H. Die Wasserdampfspannung der Mangansulfathydrate 164.
- Bonin, P. siehe Dede, L.
- Bonney, D. T. und Huff, W. J. Bestimmung von Wasserstoff in Gasgemischen 437.
- Booth, H. S. siehe Emery, F. H.
- Bottema, J. A. Bestimmung kleiner Radiummengen in Gesteinen 39.
- Bottini, E. Trennung und Bestimmung von Gemischen der wichtigsten organischen Säuren 73.
- Bracaloni, L. Herstellung von Calciumgluconat-Ampullen 369.
- Brand, E. Spektrographische Bestimmung von Silicium in Stahl 49.
- Brandt, W. Alkoholbestimmung im Blut 158.
- Braun, Ch. E. und Rees, F. M. Prüfung des colorimetrischen Guanidinnachweises nach M. X. Sullivan 446.
- Brinkmann, G. und Schmedding, W. Die Bestimmung des Mangans als $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ 161.
- Brintzinger, H. und Jahn, E. Potentiometrische Trennung von Wolframat und Chromat 224.
- Brissaud siehe Seyewetz, A.
- Brobbel, L. M. siehe van Nieuwenburg, C. J.
- v. Bruchhausen, F. siehe Schmidt, E.
- Brückner, H. Bestimmung des Verdampfungsverhaltens von Schmierölen 456.
- Brun, P. Giftige Verfälschung von Linsen 464.
- Bruns, H. siehe Fuchs, H.
- Buchgraber, J. siehe Bartos, D.
- Bürger, B. Grundzüge der Trinkwasserhygiene 446 [L].
- Bureau of Standards. Prüfung der relativen Dauerhaftigkeit von optischem Glas 363.
- Burford, M. G. siehe Caley, E. R.
- Burton, D. und Robertshaw, G. F. Ölbestimmung in sulfonierten Ölen 319.
- Busch, M. Bestimmung von organisch gebundenen Halogenen 324.
- Byall, S. siehe Ambler, J. A.
- Caley, E. R. und Burford, M. G. Trennung des Zinnoxys von verschiedenen anderen Oxyden 138. — Verwendbarkeit der konzentrierten Jodwasserstoffsäure in der analytischen Chemie 432.
- Campbell, E. M. siehe Mc Donald, P. A.
- Canneri, G. und Bigalli, D. Trennung der festen von den flüssigen Fettsäuren auf Grund der Löslichkeit 444.
- Carey, F. P., Blodgett, G. und Satterlee, H. S. Aufschluß der organischen Substanz zur Arsenbestimmung 459.
- Carli, B. und Airoidi, R. Bestimmung von Formaldehyd und Benzaldehyd 444.
- Carpentier, G. siehe Thomas, P.
- Castiglioni, A. Über die Bestimmung kleiner Mengen von Eisen in Quecksilber 257.
- Charlot, G. Abtrennung der Phosphorsäure aus einer Lösung der Metalle der Ammoniumsulfid- und Erdalkaligruppe 208.
- Chaudun, A. Beziehungen zwischen pH-Wert und Hydrolysierbarkeit von Saccharose 295.

- Chavassieu und Morel. Farb-
reaktion von m-Dinitrobenzol mit
Lävulose 462.
- Chemiker-Zeitung. Photozellen
und Trinkwasserkontrolle 73. —
Schnellbestimmung der Gelierfähig-
keit von Pektin 74.
- Cherasskowa, J. P. und Weiss-
brut, L. A. Bestimmung der Säure-
zahl von dunkelgefärbten Harzen
234.
- Chilowsky. Lichtrelais als Ersatz
für Photozelle 429.
- Chlopin, N. J. Potentiometrische
Bestimmung von Mangan, Chrom
und Vanadin in legierten Stählen
232. — Schnellbestimmung von
Chrom und Eisen in Ferrochrom
232.
- v. Cholnoky, L. siehe Zechmeister,
L.
- Cismaru, D. Bestimmung der
Toluidine in wäßrigen Lösungen 446.
- Claassen, H. Siedepunkterhöhung
in Zuckerlösungen 295.
- Clarke, I. D. und Frey, R. W. Über
eine Ursache der Unstimmigkeit
von Werten der Säurebestimmungs-
methode nach Procter-Searle
315.
- Clauder, O. Bestimmung von
Schwefel und Halogenen in der or-
ganischen Elementaranalyse 324.
- de Clerck, J. Trübungsmessung in
Würzen und Bieren 70.
- Crossley, H. E. Bestimmung des
Arsens nach der Gutzeit-Methode
216.
- Curtman, L. J. und Polachek,
A. A. Bestimmung von Acetat 68.
- Custers, J. F. H. Lichtechtheits-
prüfer 236.
- Cuthill, R. und Atkins, C. Be-
stimmung von Thiocarbamid 253.
- Davis, T. W. und Kornblum, N.
Erkennung kleiner Bariummengen
in Gegenwart von Phosphorsäure,
Aluminium, Chrom und Eisen 209.
- Dawihl, W. Prüfung der Säure-
beständigkeit von Email 365.
- Dede, L. und Bonin, P. Über die
Verhinderung der Schwefelwasser-
stoff-Fällung durch neutrale Chlo-
ride 112.
- Deisinger, W. Einfluß der Versuchs-
bedingungen auf das Ergebnis der
Myliusprobe 431.
- Delaby, R. und Sabetay, S. Be-
stimmung von Alkoholen 67.
- Demont, P. siehe v. Fellenberg,
Th.
- Denigès, G. Mikronachweise des
Tellurs 134. — Mikronachweis der
Methylpurine Coffein, Theobromin
und Theophyllin 155.
- Dennstedt, M. Bestimmung von
Schwefel und Halogen in organischen
Substanzen 325.
- Deux, Y. Bestimmung von Alkohol
in Bier 69.
- Dhar, N. R. und Mittra, R. N.
Über den Zustand von Jodsäure
und von Jodaten in wäßriger Lös-
ung 430.
- Dickens, P. und Maassen, G.
Potentiometrische Bestimmung von
Kobalt und Mangan mit Kalium-
ferricyanid 229.
- Dietz, W. siehe Fischer, W.
- Ditt, M. siehe Funk, H.
- Dittrich, M. Aufschluß organischer
Substanz durch Persulfate in saurer
Lösung 322.
- Djatschkowski, S. I. Elektro-
capillaranalyse 429.
- Doldi, S. Analyse von Methanol-
Äther-Wasser-Mischungen 445.
- Mc Donald, P. A. und Campbell,
E. M. Messung der Aktivität von
Radiumemanationspräparaten 38.
- Dubois, P. Die Wasserdampftension
der Mangansulfathydrate 164. —
Siehe auch Rencker, E.
- Dubský, J. V. und Hrdlička, M.
Mikronachweis von Aluminium, Ma-
gnesium und Zink 135.
- Dubský, J. V., Langer, A. und
Wagner, E. Berylliumnachweis
mit Chinalizarinlösung 135.
- Dudenkow, A. Bestimmung der
Reichert-Meißl-Zahl 149.
- Dworzak, R. und Friedrich-
Liebenberg, A. Mikrobestimm-
ung der Summe der Alkalien und
des Natriums in der Mineralwasser-
analyse 63.
- Ehringhaus, A. Das Mikroskop 427
[L].
- Ehrlich, H. siehe Fischer, R.
- Emery, F. H. und Booth, H. S.
Spektrographische Bestimmung von
Kohlenstoff in Stahl 49.
- Englis, D. T. siehe Stageman, R. A.

- Erbacher, O. und Philipp, K. Überblick über die Identifizierung der künstlichen Radioelemente und ihre Verwendung in der Chemie als Indikatoren 42.
- Erber, W. Aufschluß von Chrom-eisenstein und chromhaltigen feuerfesten Stoffen mit Natrium-pyrosulfat 218.
- Erdmann, E. und Erdmann, H. Darstellung des N-acetylierten Derivates des Anthranilsäuremethyl-esters 67.
- Erdmann, H. siehe Erdmann, E.
- Esat, I. Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 432.
- Evans, R. D. Messung kleinster Mengen Radiumemanation 39. — Bestimmung der Radioaktivität in einer Flüssigkeit 40.
- Fabre, R. und Tomesco, T. G. Nachweis des Perjodat-Ions als Zinksalz 209.
- Fahrenkamp, E. S. siehe Berg, Richard.
- Fainberg, S. J. und Ginzburg, L. B. Arsenbestimmung in Legierungen 215.
- Fehér, F. siehe Simon, A.
- Feigl, F. siehe van Nieuwenburg, C. J.
- Feil, E. Bestimmung von Eisen in säurelöslichen Erzen sowie von Schwefel in Roheisen, Guß, Stahl und Erzen 220.
- v. Fellenberg, Th. Bestimmung der Glucose neben Disacchariden 300.
- v. Fellenberg, Th. und Demont, P. Jodometrische Zuckerbestimmung 299.
- Fernandes, L. Nachweis von Cer 382.
- Fischer, Hellmut. Dithizonverfahren in der chemischen Analyse 30, 31.
- Fischer, Hellmut und Leopoldi, Grete. Reinheitsuntersuchungen mit dem Dithizonverfahren 32.
- Fischer, K. und Heß, W. Bestimmung von Schwefel in organischen Stoffen 328.
- Fischer, R. und Ehrlich, H. Zum Mikronachweis des Baptisins in Radix Baptisiae 157. — Mikronachweis von Alantolacton in Radix Enulae 157.
- Fischer, W., Dietz, W. und Jüermann, O. Trennung der seltenen Erden 437.
- Fleck, H. R. Einfluß des pH-Wertes auf die Fällung von Cadmium, Wolfram und Uran mit 8-Oxychinolin 57.
- Flotow, E. Fehlerquellen bei der Blutentnahme zur Alkoholbestimmung 158.
- Flotow, E. und Nauenburg, G. Zur Alkoholbestimmung nach Widmark 158.
- Fogelsson, J. I. und Kalmykow, N. W. Arsenbestimmung in Legierungen 215.
- Fontès, G. und Thivolle, L. Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung 238.
- Forbes, W. H. und Andreen-Svedberg, A. Einfluß verschiedener Faktoren auf die Zuckerbestimmung in Blutfiltraten 238.
- Frabot, C. Colorimetrische Wolframbestimmung 171.
- Fränz, H. und Weiß, C. Ermittlung der Eigenabsorption bei der Gehaltsbestimmung schwach radiumhaltiger Substanzen nach der γ -Strahlenmethode 40.
- Frei, O. C. siehe Mc Larmour, H.
- French, E. J. Erkennung sulfonierter Öle in Emulsionen oder ihren wäßrigen Lösungen 320.
- Frèrejacque, M. Feststellung des Mannitgehaltes in Lösungen 431.
- Fresenius, R. Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl mit dem Apparat von J. K. Parnas 275.
- Frey, R. W. siehe Clarke, I. D.
- Frey-Wyssling, A. Optische Unterscheidung der verschiedenen Cellulosearten 79.
- Friedrich, A. und Mandl, F. Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius als maßanalytisches Verfahren 141.
- Friedrich, A. und Sternberg, H. Mikro-Absorptionsapparate 140.
- Friedrich-Liebenberg, A. siehe Dworzak, R.
- Fritz, H. Anwendung der elektrolitischen Gleichrichtung von Wechselstrom in der Elektro-Tüpfelanalyse 136.
- Fuchß, H., Bruns, H. und Haupt, H. Die Bleivergiftungsgefahr durch Leitungswasser 447 [L].
- Fuhrmann, F. Mikroapparatur für Chinhydronelektroden 281.

- Fujii-Kanekoto. Farbmessungen unter Verwendung einer Sperrschichtphotozelle 236.
- Funk, Herbert. Die Darstellung der Metalle im Laboratorium 437 [L].
- Funk, H. und Ditt, M. Maßanalytische Bestimmung der Anthranilsäure und ihrer Salze 66.
- Gabel, L. F. Bestimmung des freien Alkalis im Glas 365.
- Gadamer, J. siehe Schmidt, E.
- Gall, O. E. siehe Rogers, L. H.
- Gangl, J. und Liedl, E. Bestimmung kleiner Bleimengen in Milch 151.
- Gantois, Lejeune, Noël und Scohy. Bestimmung des Eisen- und Titangehaltes in Fensterglas 364.
- Geffcken, W. siehe Berger, E.
- Geffcken, W. und Hamann, H. Über ein einfaches Titrationsverfahren zur Bestimmung von Fluor- und Kieselfluorwasserstoff-Ionen 15.
- Geilmann, W. und Meyer-Hoisen, O. Bestimmung des Arsengehaltes in Gläsern 365.
- Gerke, O. siehe Kosmath, W.
- Ghose, M. N. und Bhattacharjee, S. N. Bestimmung der physiologischen Wirksamkeit des Harzgehaltes von Hanfdroge 235.
- Gibson, J. A. siehe Fringsheim, H. H.
- Giequel, C. Untersuchung der färbenden Substanz bei Mehlen aus denaturiertem Getreide 464.
- Ginzburg, L. B. siehe Fainberg, S. J.
- Gloetzel, J. siehe Kieferle, F.
- Golbreich, S. J. siehe Alexejewski, J. W.
- Golowaty, R. N. Bestimmung von Calciumoxyd in Hochofenschlacken und Kalksteinen 360.
- Górski, M. Empfindlichkeit des Nachweises von Kationen 104, 107.
- Gosman, B. A. Polarographische Prüfung von Äthyläther 375.
- de Gramont, A. Tabelle für spektralanalytische Untersuchungen 49.
- Graßner, F. siehe Lucas, R.
- Graveststein, H. und Middelberg, A. W. F. Nachweis kleiner Mengen Borsäure in Glas 78.
- Grebski, J. F. siehe Milobedzki, T.
- Grechnew, M. A. siehe Tischtschenko, W. J.
- Greenstein, A. W. siehe Seymour, W. J.
- Grinberg, F. L. siehe Bolotnikow, S. M.
- Großmann, R. Messung starker Poloniumpräparate 42.
- Grubitsch, H. und Sinigoj, J. Über die Genauigkeit der Dithizon-Mischfarbentitration 30.
- Grünsteidl, E. und Stobiecki, T. Nachweis der Verfälschung von gemahlenem schwarzen Pfeffer durch Pfefferschalen 152.
- Guchman, L. Empfindlichkeit von Kationen-Nachweisen 87.
- Gurewitsch, A. B. siehe Miloslawski, N. M.
- Hackl, O. Mikronachweis von Eisenoxydul und -oxyd in säureunlöslichen Silicaten 65.
- Hahn, O. Prüfung von Glas nach der Emanationsmethode 363.
- Hajek, Th. Bestimmung der Farbe von Caramelmalzen 71.
- Halden, W. und Unger, G. K. Bestimmung von Carotin in kleinsten Blutmengen 239.
- Hall, G. F. und Keightley, W. M. Nachweis und Bestimmung von Aloe in der Toxikologie 463.
- Hamann, H. siehe Geffcken, W.
- Hamill, W. H. Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff 144.
- Hammel, F. Über die Mangansulfat-hydrate 164.
- Hampshire, C. H. und Page, G. R. Bestimmung des Camphers 372.
- Hansen, A. und Lund, A. pH-Messungen in gärender Bierwürze 70.
- Hansen, G. Zusammenstellung der spektralanalytischen Literatur 43.
- Hardin, L. J. siehe McIntire, W. H.
- Harlay, V. Anwendung der Reduktion von Silbernitrat durch Kupferoxydul bei der Bestimmung des reduzierenden Zuckers 296.
- Harvey, E. siehe Twyman, F.
- Haslewood, G. A. D. siehe King, E. J.
- Haupt, H. siehe Fuchs, H.
- Hauser, O. und Lewite, A. Empfindlicher Nachweis für Titan 227.
- van Hauwaert, Marguerite. Bestimmung der Wirksamkeit pharmazeutischer Amylasen 373.

- Heckter, M. Bestimmung der Oberfläche von Glasgriß 364.
- Hegedüs, M. Jodometrische Zinnbestimmung in Gegenwart von Antimon 200.
- Heiduschka, A. und Steulmann, G. Bestimmung von Alkohol in Blut und Harn 159.
- Hennig, K. Chemische Untersuchungsmethoden für Weinbereiter und Süßmosthersteller 447 [L].
- Hermann, S. und Neuschul, P. Prüfung von Calciumgluconat 368.
- Hernler, F. und Pfeningberger, R. Elektrolytische Abscheidung kleiner Metallmengen aus großen Flüssigkeitsmengen 290.
- Hertzog, E. S. Schnellanalyse von flußspathhaltigen Schwerspat 211.
- Herzfeld, E. Colorimetrische Bestimmung des Glucosegehalts von Körperflüssigkeiten 237.
- Herzog, G. Direkt anzeigendes Radiumdosimeter als Wechselstromanschlußgerät 40.
- Heß, W. siehe Fischer, K.
- Hesse, A. und Zeitschel, O. Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters im Neroli-Öl 67.
- Heyne, G. Bestimmung der geringen Wolframmengen in Glühlampenbeschlägen 172.
- Hibbard, P. L. Bestimmung kleiner Mengen Zink mit Hilfe von Dithizon 31.
- Hijmans van den Bergh, A. A. und Muller, P. Bestimmung von Carotin im Blut 239.
- Hillebrand, W. F. Bestimmung von Vanadin, Chrom und Molybdän in Silicatgesteinen 59.
- Hirano, S. Bestimmung von Manganosalzen 347.
- van der Hoeven, C. Bestimmung von Stickstoff durch Verbrennen der Substanz im Wasserstoffstrom 125.
- Hoff-Jørgensen, E. Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak in Gegenwart von Eiweißstoffen 442.
- Holliger, M. Bestimmung von Schwefel in organischen Substanzen 326.
- Holter, H. siehe Linderstrøm-Lang, K.
- Hrdlička, M. siehe Dubský, J. V.
- Huff, W. J. siehe Bonney, D. T.
- Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien. Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse 434 [L].
- Mc Intire, W. H., Jones, R. M. und Hardin, L. J. Filtration und Auswaschen der wasserlöslichen Phosphorsäure aus Analysenproben 431.
- Ionesco-Matiu, A. und Popesco, C. Anwendung von Leukobasen in der qualitativen Analyse 209.
- Iwanoff, N. N. Mikrochemische Analyse von Samen ohne Verlust ihrer Keimfähigkeit 378.
- Jacobs, W. A. Farbreaktion der Digitalisstoffe mit Pikrinsäure 368.
- Jacquemain, R. P. und Mistroff, H. Bestimmung von Arrhenal (Dinatrium-methylarsenat) 373.
- Jäppelt, A. siehe Seidenschnur, F.
- Jaffe, E. Nachweis raffinierter Sulfuröle 319.
- Jahn, E. siehe Brintzinger, H.
- James-Lewi, M. J. Elektrolytische Arsenbestimmung in Eisenerzen und Hüttenprodukten 214.
- Janczak, Waleria. Halbmikroanalyse von chemischem Apparateglas 74.
- Janot, M. M. und Mouton, M. Bestimmung von natürlichem und synthetischem Campher 372.
- Jány, J. und Morvay, A. Über die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 120.
- Jenny, A. Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums 452 [L].
- Jerschow, L. D. Betriebsmäßige Prüfung der Zusammensetzung von frischem Zement 453.
- Jerschow, W. Technische Bestimmung der Stärke im Samenkorn 73.
- Jesser, H. Bestimmung von Blei in Leichenasche 462.
- Jesser, H. und Thomae, E. Untersuchung der grünen Flecken im Brot 73.
- Jolles, A. Bestimmung geringer Mengen Saccharose 296.
- Jones, F. T. und Mason, C. W. Mikroskopischer Nachweis für Antimon und Wismut 210.
- Jones, G. und Prendergast, M. J. Leitfähigkeitsmessung 357.
- Jones, R. M. siehe Mc Intire, W. H.
- Jordan, D. C. B. siehe Baker, G.

- Jovanovitch, S. Lj. Schnellelektroanalytische Antimon-Bestimmung 415, 416.
- Jübermann, O. siehe Fischer, W.
- Jurganow, N. N. Schnellbestimmung der Zusatzmengen in Portlandzement und Puzzolan-Portlandzement 453.
- Kahane, E. und Pourtoy, M. Zerstörung der organischen Substanz beim Arsennachweis 459.
- Kaiser, H. Über das Lignum Guajaci des DAB VI 371.
- Kalmykow, N. W. siehe Fogelson, J. I.
- Kanamaru, K. Unterscheidung von Oxy- und Hydrocellulose einerseits und unangegriffener Cellulose andererseits 80.
- Karaffa-Korbbutt, W. Capillarlumineszenzanalyse pharmazeutischer Präparate 372.
- Karaoglanov, Z. Die Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. I. Teil. Reaktionen der Kationen 81.
- Karsten, P. Polarimetrische Messung 429.
- Keightley, W. M. siehe Hall, G. F.
- Keil, A. siehe Lay, E.
- Keszler, Marta siehe Wessel, Flora.
- Kieferle, F. und Gloetzl, J. Untersuchung von Milchprodukten 362.
- Kindt, G. G. Analytische Anwendung der Clerget-Formel bei der Diastase-Inversion 294.
- King, E. J. und Haslewood, G. A. D. Photometrische Messungen 428.
- Kisser, J. und Kondo, Y. Mikronachweis zwei- und dreiwertiger Phenole mit Hilfe von Tüpfelreaktionen 381.
- Kitajima, S. siehe Wada, I.
- Klarman, E. und Shternov, V. A. Phenolkoeffizient von Typhusbakterien als Index für andere Desinfektionsmittel 374.
- Klein, G., Siersch, E. und Linser, H. Über p-Diazobenzolsulfosäure 382.
- Kleinert, R. Wertbestimmung von sterilisiertem und nichtsterilisiertem Traganth 370.
- Klemm, W. Anorganische Chemie 436 [L].
- Klinger, P., Stengel, E. und Koch, W. Potentiometrische Bestimmung des Molybdäns und Titans in Stahl, Ferrolegierungen, Schlacken und Erzen 225.
- Klockmann, R. siehe Leonhardt, H.
- Klut, H. Untersuchung des Wassers an Ort und Stelle 446 [L].
- Koch, W. siehe Klinger, P.
- Kochmann, M. und Kunz, H. Wertbestimmung von Baldrianpräparaten 369.
- Kochor, S. J. Bestimmung von Barium, Schwefel und Schwefelsäure in den verschiedensten Substanzen 357.
- Koeppel, C. Feuerfeste Baustoffe 451 [L].
- Kofler, L. und Müller, F. A. Über höher schmelzende Krystalle aus Pikrolonsäure-Lösungen 147.
- Kolmer, Eva siehe Pavelka, F.
- Kolthoff, I. M. Potentiometrische Bestimmung des Ferroisens 251. — Siehe auch Sandell, E. B.
- Kolthoff, I. M. und Lingane, J. J. Mikronachweis von Kupfer mit Phenolphthalin-Cyanidreagens 150.
- Komarowsky, A. S. Zur Vanadinbestimmung im Felde 56. — Siehe auch van Nieuwenburg, C. J.
- Kommission der Lederindustrie-Chemiker. Bestimmung von Stickstoff in organischer Substanz 120.
- Kondo, Y. siehe Kisser, J.
- Korenman, I. M. und Lukasheva, E. N. Beeinflussung der Mikroreaktion auf Kupfer mit Ammoniumquecksilberrhodanidlösung durch andere Kationen 132.
- Kornblum, N. siehe Davis, T. W.
- Korosstischewskaja, L. D. Bestimmung von Aluminium und Zink in Arzneimitteln 372.
- Kosmath, W. und Gerke, O. Ergebnisse von Radonmessungen in Bad Gastein 41.
- Kosszow, N. S. Schnellbestimmung des Calciumoxyds im Klinker 454.
- Kotschmarew, A. T. siehe Lewensson, W. E.
- Krais, P. Vergleich der Lichtechtheitstypen für gefärbte Textilien 235.
- Kraus, R. Bestimmung von Eisen in Quecksilber 257.

- Kraybill, H. R., Youden, W. J. und Sullivan, J. T. Bestimmung reduzierender Zucker nach der Permanganatmethode 297.
- Krekeler, H. Bestimmung von Schwefel und Chlor in verbrennlichen Stoffen 219.
- Křepelka, J. H. und Rakušan, B. Bestimmung von Arsen 215.
- Kretsch, J. I. Nachweis von Vanadin 55.
- Krüger, A. Über ein Verfahren zur Trennung des Eisens von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan 241.
- Kubelka, V. und Némec, V. Bestimmung von Stickstoff in organischer Substanz 120.
- Kubelka, V., Némec, V. und Berka, F. Lederanalyse 314.
- Kubelka, V. und Weinberger, E. Wirkung der Säuren auf pflanzliche Leder 313.
- Kubelka, V. und Ziegler, K. Bestimmung der freien Säure im Leder 313.
- Kubias, J. Bestimmung von Äthylalkohol-Äthyläther-Gemischen 445.
- Kunz, H. siehe Kochmann, M.
- Kunze, R. Gravimetrische Mikrobestimmung von Acetoin und Diacetol 380.
- Kvist, T. Über die Bestimmung von Kieselsäure in Quarziten durch Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure 21.
- Landsberg, G. S., Mandelstam, S. L., Tuljankin, S. W. und Zeiden, W. W. Spektrographische Bestimmung von Chrom, Wolfram, Vanadium, Kobalt, Molybdän, Nickel und Mangan in legierten Stählen 51.
- Langer, A. siehe Dubský, J. V.
- Mc Larmour, H., Mc Master, E. und Frei, O. C. Bestimmung der Sulfatbeständigkeit von Portlandzementen 455.
- Lauer, K. Anthrachinonsulfosäuren 438.
- Laurance, B. M. siehe Vanselow, A. P.
- Lay, E. und Keil, A. Spektrographische Untersuchung von Aluminiumlegierungen 53.
- Leblanc, Marthe. Schnellbestimmung von Polonium in natürlichem Radiumblei 42.
- Ledyard, E. A. Bestimmung der Kieselsäure in Zement, Klinker, Kalkstein, Rohmehl und Ton 455.
- Lefébure, E. Isolierung und Nachweis von Cantharidin bei Vergiftungen 463.
- Lehmann, G. Mikroelektrode 281.
- Lehmann, W. J. siehe Roschen, H. L.
- Lejeune siehe Gantois.
- Lenchold, W. Bestimmung der nicht durchnitrierten Kohlenwasserstoffe im Nitroxylol 445.
- Leonhardt, H. und Klockmann, R. Titration von Pyridin 373.
- Leopoldi, Grete siehe Fischer, Hellmut.
- Leti, F. Bestimmung von Zucker im Harn 238.
- Lévêque, A. und Moulin, J. Indirekte jodometrische Bestimmung von Harnsäure 370.
- Lever, D. Bestimmung reduzierender Zucker in Rohrzuckermelassen 295.
- Lewensson, W. E. und Kotschmarew, A. T. Gesonderte Bestimmung verschiedener Vanadin-oxide auf potentiometrischem Wege in der Gesteinsanalyse 56.
- Lewite, A. siehe Hauser, O.
- Lieb, H. und Soltys, A. Zur quantitativen organischen Mikroanalyse 141.
- Liebesny, P. Nachweis von Alkohol im Harn 2. — Bestimmung von Alkohol in Blut und Harn 159.
- Liedl, E. siehe Gangl, J.
- Linderström-Lang, K. und Holter, H. Mikro-Zuckerbestimmung 287.
- Lindner, J. Haltbarkeit von Titriersäuren und Titrierlaugen 284.
- Lingane, J. J. siehe Kolthoff, I. M.
- Linser, H. siehe Klein, G.
- Lockemann, G. Arsenglühröhrchen 462.
- Luber, A. siehe Müller, E.
- Lucas, R. und Graßner, F. Bestimmung von Schwefelspuren in Teeren, Teerölen und ähnlichen Produkten 327.
- Lucas, V. Bestimmung von Calciumgluconat 369.
- Ludwig, H. siehe Bode, H.
- Lukasheva, E. N. siehe Korenman, I. M.
- Lund, A. siehe Hansen, A.

- Maaßen, G. Anwendung des Polarographen im Eisenhüttenlaboratorium 353. — Siehe auch Thanheiser, G.; Dickens, P.
- Maczkowske, E. E. Schnellbestimmung des Kieselsäuregehaltes in Portlandzement 454.
- Madis, W. siehe Szebellédy, L.
- Mandelstam, S. L. siehe Landsberg, G. S.; Wwedjenski, L.
- Mandelstam, S. L., Raisski, S. M. und Zeiden, W. W. Spektrophotographische Bestimmung von Silicium und Chrom in Tempergußeisen 52.
- Mandelstam, S. L., Smirnow, W. F. und Zeiden, W. W. Spektralanalyse hochlegierter Stähle 51.
- Mandl, F. siehe Friedrich, A.
- Marcille, R. Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl 149.
- Marcoff, M. siehe Nicoloff, E.
- Markwell, W. A. N. Gehaltsbestimmung von Lobeliakraut 367.
- Martaire, M. Bestimmung des Zuckers in der Rübe 294.
- Martin, H. siehe Scheibe, G.
- Mason, C. W. siehe Jones, F. T.
- Massa, F. Bestimmung von Stickstoff in der Melasse 293.
- Mc Master, E. siehe Mc Larmour, H.
- Mayr, C. siehe Treadwell, F. P.
- Mecke, F. siehe Bergmann, M.
- Mehner, H. Zur Kenntnis der Ester der Anthranilsäure 67.
- Meier, F. W. Analytische Schnellmethoden in der Zementindustrie 453.
- Mellon, M. G. siehe Wright, E. R.
- Merrill, H. B. und Benrud, C. Einfluß der Temperatur bei der Bestimmung des Wasserlöslichen im Leder 318, 319.
- Meyer-Hoissen, O. siehe Geilmann, W.
- Meyerhof, O. und Schulz, W. Bestimmung der Hexosen durch Gärung 443.
- Meylan, L. siehe Piccard, A.
- Middelberg, A. W. F. siehe Gravestein, H.
- Mika, J. Mikrotitration sehrschwacher Basen 147. — Mikrowasserbad 278.
- Millner, T. Das Ausbleiben der ammoniakalischen Silberoxydfällung in Gegenwart kleiner Ammoniumnitratmengen 26.
- Milobedzki, T. und Grebski, J. F. Analyse des Tones 76.
- Milosslawski, N. M. und Gurewitsch, A. B. Mikrocolorimetrische Bestimmung von Wolfram 172.
- Mirskaja, S. S. Halbmikrobestimmung von Proteinen in Ölkuchen 71.
- Mistroff, H. siehe Jacquemain, R. P.
- Mitra, R. N. siehe Dhar, N. R.
- Mohr, W. und Wellm, J. Polarographische Untersuchung von Milchprodukten 362.
- Morel siehe Chavassieu.
- Morvay, A. siehe Jány, J.
- Mossini, A. Thermische Analyse von Gemischen von p-Oxybenzoesäuremethylester bzw. -propylester mit Campher 374.
- Moulin, J. siehe Lévêque, A.
- Mouton, M. siehe Janot, M. M.
- Müller, E. und Lubet, A. Untersuchungen zur Säurebestimmung im Leder 310.
- Müller, F. A. siehe Kofler, L.
- Mugdan, M. und Wimmer, J. Bestimmung der Essigsäure 67.
- Muir, Kathleen siehe Tannenholz, H.
- Muller, P. siehe Hijmans van den Bergh, A. A.
- Mylius, F. Zur Kenntnis der Molybdänsäure 392.
- Mc Nabb, M. siehe Pomerantz, A.
- Nauenburg, G. siehe Flotow, E.
- Němec, V. siehe Kubelka, V.
- Neumann, B. Empfindlichkeit von Kationen-Nachweisen 87, 104.
- Neumann, W. Colorimetrische Bestimmung und Molekulargewichtsbestimmung von Digitalisstoffen 368.
- Neuschul, P. siehe Hermann, S.
- Newman, H. Bestimmung des Äthylalkohols in Körperflüssigkeiten 160.
- Nicoloff, E. und Marcoff, M. Bestimmung von Alkohol in Körperflüssigkeiten 160.
- Nier, A. O. Isotopenforschung 427.
- van Nieuwenburg, C. J., Böttger, W., Feigl, F., Komarovskij, A. S. und Strafford, N. (Internationale Kommission für neue analytische Reaktionen und Reagenzien). Tabellen der Reagenzien für anorganische Analyse 434 [L].

- van Nieuwenburg, C. J. und Brobbel, L. M. Mikronachweis von Äpfelsäure mit Brucin 146.
- Nikolajew, N. siehe Petrowa, L. N.
- Noël siehe Gantois.
- Norberg, B. Ultramikrobestimmung von Kalium in Geweben 238. — Mikrobestimmung von Kalium 286.
- Oliver, H. und Roberts, K. M. Bestimmung der scheinbaren Porosität und des wahren spezifischen Gewichtes von Zement 453 [L].
- d'Orazi, G. Bestimmung der Aminosäuren in Zuckerrohstoffen 293.
- Ortiz, G. H. Über die Bildung von Polyjodiden bei der Auflösung von Jod in Alkalijodidlösungen 430.
- Paal, C. und Amberger, C. Darstellung von kolloidem Palladium 438.
- Page, G. R. siehe Hampshire, C. H.
- Pajetta, R. Bestimmung des Kaliumcarbonats in Destillationslaugen der Zuckerindustrie 295.
- Palfray, C. L. Bestimmung des Anthranilsäuremethylesters 67.
- Pantschenko, G. A. siehe Tananajew, N. A.
- Papayannis, A. siehe Riess, C.
- Parker, Elizabeth W. siehe Parker, H. C.
- Parker, H. C. und Parker, Elizabeth W. Leitfähigkeitsmessung 357.
- Parnas, J. K. Über die Ausführung der Stickstoff-Bestimmung nach Kjeldahl in der Modifikation von Parnas und Wagner 261.
- Parr, S. W. Bestimmung des Schwefels in organischen Stoffen und im Schwefelkies 324.
- Pavelka, F. und Kolmer, Eva. Empfindlichkeit des Cadmiumnachweises 97.
- Pawlowa, N. P. siehe Schemjakin, F. M.
- Payer, D. Schnellmethode zur Bestimmung von Alkohol 371.
- Pelagatti, V. siehe Ubaldini, I.
- Péronnet, M. Bestimmung von Benzol bei Vergiftungen 462.
- Pétak, K. Bestimmung von Mercurichlorid in Sublimatpastillen 371.
- Petrowa, L. N. und Nikolajew, N. Bestimmung der Anthranilsäure 66.
- Pfeiffer, H. Polarisationsmikroskopische Beobachtung mit reflektiertem Licht 428.
- Pfeningberger, R. siehe Hernler, F.
- Pfund, A. H. Polarisationsfilter-Halbschattenanalysator 428.
- Philipp, K. siehe Erbacher, O.
- Piccard, A. und Meylan, L. Bestimmung des Radiums mit Hilfe der γ -Strahlen durch Kompensation 40.
- Poe, Ch. F. Bestimmung des Camphers im Campherliniment 371, 372.
- Polachek, A. A. siehe Curtman, L. J.
- Pomerantz, A. und Mc Nabb, M. Bestimmung des Arsens in Silberarsenat 214.
- Popesco, C. siehe Ionesco-Matiu, A.
- Pourtoy, M. siehe Kahane, E.
- Pozzi-Escot, E. Apparat zur Wasserdampfdestillation kleiner Substanzmengen 279.
- Prät, S. Histochemischer Mikronachweis von Schwermetallen in den Pflanzen 375.
- Prausnitz, P. H. Verwendung poröser Glasfilterplatten aus gesintertem Glaspulver zur Verhinderung des Zurückschlagens entflammter Gasluftgemische 329.
- Prendergast, M. J. siehe Jones, G.
- Pringsheim, H. H. und Gibson, J. A. Aufschluß organischer Substanz 323.
- Pufahl, O. Trennung von Nickel und Eisen 241.
- Pulewka, P. Wertbestimmung von Heilmitteln 366.
- Putzeiko, J. K. Bestimmung der Farbtemperatur von Glühlampen mittels der Photozelle 236.
- Quinke, G. A. und Schnetka, M. Bestimmung kleiner Mengen Arsen 461.
- Quitmann, E. Über den Reduktionswert der Luft 1.
- Raisski, S. M. siehe Alexandrow, S. A.; Mandelstam, S. L.
- Rak, G. siehe Sauer, E.
- Rakušan, B. siehe Křepelka, J. H.
- Ramb, R. Spektralanalytische Untersuchungen für Industrielaboratorien 43. — Spektralanalyse des Systems Eisen und Silicium 47.
- Rapoport, S. Bestimmung der Glycerinsäure 444.

- Raymond, L. W. Bestimmung von ätherischem Öl in Nelken und dergleichen 73.
- Reddish, G. F. Prüfung von Desinfektionsmitteln 373.
- Rees, F. M. siehe Braun, Ch. E.
- Reif, G. Bestimmung der Fructose mit seleniger Säure 298.
- Reith, J. F. Bestimmung von Arsen-
spuren 459. — Einfluß von Sb^{+++} , Hg^{++} , Bi^{+++} , Cu^{++} , Fe^{+++} und SeO_4^{--} auf die Bestimmung von Arsen 460.
- Rencker, E. und Dubois, P. Die Wasserdampftension der Mangan-sulfathydrate 164.
- Reychler, A. Existenz eines mono-ammoniakalischen Silbernitrats 27.
- Reznek, S. siehe Batscha, J.
- Rider, T. H. siehe Bambach, K.
- Riehm, H. Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl in Zucker-rüben und Zuckerrafinations-Pro-dukten 293.
- Riess, C. Bestimmung des Unlös-lichen in Mimosa-Extrakten 318.
- Riess, C. und Papayannis, A. Säurebestimmung in Chromleder 312.
- Riess, W. Schnellmethode zur Harz-bestimmung in sulfonierten Ölen 233.
- Ripan-Tilici, Raluca. Kondukto-metrische Bestimmung von seleniger Säure mit Blei-Ion 409. — Potentio-metrische Bestimmung von seleniger Säure mit Blei-Ion 412.
- Roberts, K. M. siehe Oliver, H.
- Roberts, L. D. Bestimmung des Radiumgehaltes in Carnotit und Pechblende 41.
- Robertshaw, G. F. siehe Burton, D.
- Robertson, J. B. Nachweis von Stickstoff in organischen Stoffen 441.
- Rodt, V. Bestimmung des freien und des gebundenen Kalkhydrates in erhärteten Zementen, Zement-Traß-mischungen und Kalk-Traßmischungen 454.
- Roebeling, W. siehe Berg, Richard.
- Rogers, L. H. Spektrographische Mikrobestimmung von Zink in Pflanzenmaterial 376.
- Rogers, L. H. und Gall, O. E. Mikro-bestimmung von Zink in Pflanzen-material 376.
- Rosa, G. siehe Aliverti, G.
- Roschen, H. L. und Lehmann, W. J. Über die Brauchbarkeit der Stammprobe zum Nachweis der Verdorbenheit von Fetten 149.
- Rosenblüh-Roboz, Elisabeth und Vavrínez, G. Jodometrische Kupferbestimmung in Gegenwart von Zucker und organischen Nicht-zuckerstoffen 296, 297.
- Rosenthaler, L. Mikrochemische Beiträge 131, 145. — Untersuchung von Orangenblütenwasser 372.
- Rosenthaler, L. und Beck, G. Über die Zusammensetzung von Drogenaschen 154.
- Rostowa, M. N. und Woano, W. G. Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit eines Baritkron-glases 363.
- Roth, H. Bestimmung des Stickstoffs von Diazokörpern 141. — Mikrobestimmung des Rubidiums und Caesiums in organischen Ver-bindungen 145. — Druckregler für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Be-stimmung 280.
- Rothe, J. Bestimmung von Schwefel in Mineralölen usw. 325.
- Rshechin, W. P. siehe Sait-schenko, P. S.
- Rudy, R. B. Bestimmung des Sulfat-gehaltes in Portlandzement 455.
- Rupnowskaja, M. siehe Bobkow, P.
- Ruthhardt, K. siehe Seith, W.
- Ruziczka, W. Über die Gesetz-mäßigkeiten der jodometrisch meß-baren Säure bei der Jodzahlbe-stimmung von Harz-Fettsäurege-mischen 234.
- Sabalitschka, Th. Bestimmung des Glutathiongehaltes medizinisch an-gewendeter Trockenhefen 154.
- Sabetay, S. Bestimmung des An-thranilsäuremethylesters 67. — Schnelle Bestimmung des Anthra-nilsäuremethylesters 67. — Siehe auch Delaby, R.
- de Saint-Rat, L. siehe Bertrand, G.
- Saitschenko, P. S. und Rshechin, W. P. Bestimmung des Gesamt-fettes in den Ölsamen und Ölkuchen 71.
- Sanchez, J. A. Charakterisierung von Digitoxin, Strophantin K, Qua-bain und deutschem Digitalin 368.

- Sand, H. J. S. Bestimmung von Antimon 416. 419.
- Sandell, E. B. Bestimmung von Vanadin, Chrom und Molybdän in Silicatgesteinen 59.
- Sandell, E. B. und Kolthoff, I. M. Bestimmung sehr kleiner Jodmengen 287.
- Sandera, K. siehe Sanderova, M.
- Sanderova, M. und Sandera, K. Bestimmung der Salze bzw. der Asche in Zucker-Dünn- und Dick-säften 292.
- Satterlee, H. S. siehe Carey, F. P.
- Sauer, E. und Rak, G. Über ein Verfahren zur Bestimmung der organischen Stoffe in Wässern 182.
- Sawyer, R. A. siehe Vincent, H. B.
- Scagliarini, G. Farbreaktion zwischen Nitroprussid und Cystein 442.
- Schapiro, E. Bestimmung geringer Mengen Saccharose 296. — Bestimmung von Fructose, Glucose, Saccharose und Maltose in Gemischen 296.
- Schauer, T. Prüfung von Glasquarz-sanden 455.
- Scheibe, G. Zusammenstellung der spektralanalytischen Literatur 43.
- Scheibe, G. und Martin, H. Spek-trographische Untersuchung von Aluminium-Legierungen 54.
- Scheibe, G. und Schöntag, A. Spektrographische Analyse von Alu-minium und Aluminiumlegierungen 52.
- Schemjakin, F. M., Adamowitsch, W. W. und Pawlowa, N. P. Gravi-metrische Bestimmung von Vana-din und Uran 57.
- Schemjakin, F. M., Wesselowa, A. W. und Wladimirowa, M. I. Colorimetrische Wolframbestimm-ung 172.
- Schilling, H. Untersuchung von Gaseinschlüssen in Gläsern in Form von Blasen 363.
- Schimmel & Co. Lampenmethode zur Bestimmung des Chlorgehaltes in Benzaldehyd 326.
- Schließmann, O. und Zänker, K. Spektralanalytische Bestimmung von Silicium in legierten Stählen 45. — Spektrographische Bestimmung von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Nickel, Chrom und Molyb-dän in Eisen und Stahl 48.
- Schmedding, W. siehe Brink-mann, G.
- Schmidt, E., Gadamer, J. und v. Bruchhausen, F. Anleitung zur qualitativen Analyse 426 [L].
- Schmidt, Rudolf. Bestimmung der organischen Stoffe in Wasser 182.
- Schmörl, K. Wasserbestimmung in Gerste, Malz und Hopfen 71.
- Schnetka, M. siehe Quincke, G. A.
- Schöberl, A. Makro- und Mikro-bestimmung von Schwefel in or-ganischen Verbindungen 341. — Siehe auch Senf, H.
- Schöntag, A. siehe Scheibe, G.
- Schoorl, N. Empfindlichkeit der Reaktionen von Kationen 96, 97, 107.
- Schütza, M. Bestimmung der Kon-zentration von Ammoniumfluorid-lösungen 430.
- Schulek, E. Bromatometrische Rho-danbestimmung 343.
- Schulz, W. siehe Meyerhof, O.
- Schwedow, A. Bestimmung der flüchtigen Säuren in der Maische 69. — Konduktometrische Titration reifer Maische 70.
- Scohy siehe Gantois.
- Seelhorst, P. Untersuchung der Empfindlichkeit einiger Reaktionen auf Kationen 88, 94, 96, 107.
- Seelig, F. Bestimmung von Schwefel in organischen Stoffen 328.
- Seidenschnur, F. und Jäppelt, A. Bestimmung von Schwefel in or-ganischen Stoffen 328.
- Seidler, L. Tabellen 1. über die Gehalte an Protein, Fett, stickstoff-freien Extraktstoffen, Rohfaser und Asche, 2. über das Vielfache (10 bis 24%) der Gehalte an Protein und Fett bei einigen der wichtigsten Futtermittel 451 [L].
- Seith, W. und Ruthhardt, K. Chemische Spektralanalyse 425 [L].
- Semljanitzyn, W. P. Bestimmung von Harzsubstanzen in technischem Calciumacetat 443.
- Senf, H. und Schöberl, A. Be-stimmung von Schwefel in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und Kies-abbränden 218. — Analyse von anorganischen schwefelhaltigen Sub-stanzen 341.
- Servigne, M. Nachweis seltener Elemente mittels kathodischer Phos-phorescenz 280.

- Servigne, M. und Vassy, E. Mikrobestimmung des Samariums 280.
- Seyewetz, A. und Brissaud. Über den Krystallwassergehalt in mineralischen und organischen Verbindungen 163.
- Seymour, W. J. und Greenstein, A. W. Bestimmung des Unlöslichen und Farbbestimmung in Mimosa-Extrakten 318.
- Shinkai, S. und Takahashi, K. Bestimmung des Eisengehaltes in Glas 364.
- Shternov, V. A. siehe Klarmann, E.
- Shuman, A. C. und Berry, N. E. Bestimmung von Sulfat, Calcium und Magnesium in reinem Kochsalz 358.
- Sieber, E. Nachweis von Blei in Knochen 462.
- Siersch, E. siehe Klein, G.
- Simon, A. und Fehér, F. Bestimmung von Mangan 161.
- Sinigoj, J. siehe Grubitsch, H.
- Skubijewa, S. siehe Ssokolowski, A.
- Smagina, A. S. siehe Starik, I. J.
- Smirnow, W. F. siehe Mandelstam, S. L.
- Smith, G. Frederick und Bliss, H. H. Bromatometrische Bestimmung von Eisen 249.
- Smith, G. F. und Sullivan, V. R. Bestimmung von Chrom in Chromleder 317.
- Snarski, A. Bestimmung des Gasgehaltes von Gesteinsschichten nach der Radioaktivität 38.
- Soltys, A. Präparative Behandlung kleiner Substanzmengen 292. — Notizen zur präparativen Behandlung kleiner Substanzmengen 278. — Siehe auch Lieb, H.
- Spengler, O. und Zablinsky, K. Bestimmung der Asche in Rohzuckererzeugnissen 293.
- Spengler, O., Zablinsky, K. und Wolf, A. Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf den Clerget-Divisor 294.
- Spengler, W. Über die Bestimmung der Phosphorsäure durch Titration von Ammoniumphosphormolybdat-Fällungen 385. — Phosphorsäurebestimmung in Apatiten im Vergleich mit anderen Rohphosphaten 405.
- Spikes, W. F. siehe Benedetti-Pichler, A. A.
- Spindel, M. Zur Einteilung der Zemente 453.
- Squire, F. J. Prüfung von Fettsäuren auf einen Gehalt an Harzsäuren 234.
- Ssapegin, F. A. und Strojew, M. S. Schnellmethode zur Pickelanalyse auf Acidität und Salze in Leder 315.
- Ssokolowski, A. und Skubijewa, S. Bestimmung der Stärke in Kartoffeln und Korn 70.
- Ssuschenko, K. A. Photometrische Bestimmung von Chrom, Vanadium, Molybdän, Titan, Kupfer und Silicium in legierten Stählen 51.
- Stageman, R. A. und Englis, D. T. Bestimmung des Kupferoxyduls in Anwendung auf die Zuckeranalyse 297.
- Starik, I. J. und Smagina, A. S. Emanationsbestimmungen des Radiums in Gesteinen und Mineralien 39.
- Steiner, M. Histochemische Notizen über das Betulin 383.
- Steinhäuser, K. Bestimmung von Legierungsbestandteilen in Aluminium 360.
- Stengel, E. siehe Klinger, P.
- Stenzel, R. W. Bestimmung der Widerstandsfähigkeit von Portlandzement gegen Sulfat enthaltende Wässer 452.
- Sternberg, H. siehe Friedrich, A.
- Steuermann, G. siehe Heiduschka, A.
- Stiasny, E. Bestimmung des Unlöslichen in pflanzlichen Gerbextrakten 318.
- Stobiecki, T. siehe Grünsteidl, E.
- v. Stößer, K. siehe Berger, E.
- Stone, H. W. und Beeson, C. Herstellung und Aufbewahrung von Chromosulfatlösungen 430.
- Strafford, N. siehe van Nieuwenburg, C. J.
- Strecker, W. Chemische Übungen für Mediziner 426 [L].
- Striganow, A. R. Spektrographische Bestimmung von Silicium in Stahl 49. — Spektrographische Bestimmung von Silicium, Eisen, Mangan, Kupfer, Magnesium und Zink in Aluminium und Aluminiumlegierungen 52. — Spektrographische Untersuchung von Silumin 54.

- Strishewski, I. I. siehe Tschernjak, W. S.
- Strojew, M. S. siehe Ssapegin, F. A.
- Stschigol, M. B. Bestimmung von organisch gebundenen Halogenen 324.
- Sullivan, J. T. siehe Kraybill, H. R.
- Sullivan, M. X. Colorimetrischer Nachweis von Guanidin 446.
- Sullivan, V. R. siehe Smith, G. F.
- Szabó, J. Stärkelösung für die Jodometrie 203.
- Szebellédy, L. und Madis, W. Ferroin als Redoxindikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite 116. — Rubrophen als Redoxindikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite 197. — Über die bromatometrische Bestimmung des Ferroeisens 249. — Über die bromatometrische Bestimmung des Thio-carbamins 253. — Über die bromatometrische Bestimmung der Rhodanide 343. — Über die bromatometrische Bestimmung der Oxalate 347. — Über die bromatometrische Bestimmung des Calciums 350.
- Takagi, J. siehe Wada, I.
- Takahashi, K. siehe Shinkai, S.
- Tamchyna, J. V. Empfindlichkeit des Silber-Nachweises mit Rhodaninsäure und deren Derivaten 87, 96.
- Tananajew, N. A. Schnellanalyse von Zement 455.
- Tananajew, N. A. und Pant-schenko, G. A. Tüpfelreaktion auf Vanadin mit Anilinhydrochlorid 56.
- Tannenholz, H. und Muir, Kathleen. Untersuchung von Gewebeschnitten 462.
- Tartakowski, W. J. Colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure und Phosphorsäure als Molybdänblau in Aluminatlösungen 361.
- Thaler, H. Nachweis der künstlichen Färbung von Fetten mittels der chromatographischen Analyse 448.
- Thanheiser, G. und Maaßen, G. Bedeutung der Polarographie für das Eisenhüttenlaboratorium 352.
- Thivolle, L. siehe Fontès, G.
- Thomae, E. siehe Jesser, H.
- Thomas, P. und Carpentier, G. Nachweis von Kupfer 150.
- Thomson, Th. A. Coloriskopisches Verfahren in der qualitativen Mikroanalyse 126.
- Tischer, J. Mikrocolorimetrische Bestimmung des Kaliums in Pflanzensachen 377.
- Tischtschenko, W. J. und Grechnew, M. A. Campherbestimmung 443.
- Tomesco, T. G. siehe Fabre, R.
- Tomiček, O. Potentiometrische Bestimmung der selenigen Säure 412.
- Treadwell, F. P. und Mayr, C. Bromatometrische Rhodanbestimmung 343.
- Treadwell, W. D. Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse 436 [L].
- Tronstad, L. Bestimmung von Humusstoffen in Sand und Kies 455.
- Tschernjak, W. S. und Strishewski, I. I. Bestimmung des Acetylens in flüssigem Sauerstoff 445.
- Tuljankin, S. W. siehe Landsberg, G. S.
- Twyman, F. und Harvey, E. Spektrographische Bestimmung von Silicium in Stahl 49.
- Ubal dini, I. und Pelagatti, V. Bestimmung des Magnesiums in Aluminiumlegierungen 361.
- Unger, G. K. siehe Halden, W.
- Ungewitter, C. Verwertung des Wertlosen 450 [L].
- United States Department of Agriculture. Bestimmung des Gesamtschwefels in organischen Farbstoffen 324.
- Unterzaucher, J. Mikro-Kjeldahl-Bestimmung 280.
- Utescher, K. siehe Abel, A.
- Vanselow, A. P. und Laurance, B. M. Bestimmung von Zink in Pflanzenmaterial 377.
- Vassy, E. siehe Servigne, M.
- Vavrinecz, G. siehe Rosenblüh-Roboz, Elisabeth.
- Vergez, G. Natriumhypobromit-reagens 374. — Bestimmung der gesamten Harnsäure 446.
- Vielhaber. Beurteilung von Email-lierten 365, 366.

- Vincent, H. B. und Sawyer, R. A. Spektrographische Kontrollanalysen auf Chrom, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel und Silicium 52.
- Vítek, V. Polarographische Bestimmung des Sauerstoffs in Gasen oder Lösungen 355.
- Wada, I., Kitajima, S. und Takagi, J. Bestimmung von Arsensäure 215.
- Wagner, E. siehe Dubský, J. V.
- Walters, L. S. Bestimmung des Aminosäurestickstoffs in Brauereirohstoffen 71.
- Weber, J. Verhalten von Calciumsulfat beim Erhitzen 25.
- Weber, K. Inhibitorwirkungen. Eine Darstellung der negativen Katalyse in Lösungen. Die chemische Analyse. 40. Band 426 [L].
- Weiland, L. J. Zur Eisenbestimmung in Eisengerbbrühen 318.
- Weinberger, E. siehe Kubelka, V.
- Weiß, C. siehe Fränz, H.
- Weißbrut, L. A. siehe Cherasskova, J. P.
- Wellm, J. siehe Mohr, W.
- Werigo, A. B. Messung von Radiumemanation in Luft und Lösungen 40.
- Werr, F. Serienmäßige Bestimmung des Eiweißes in Getreide 72.
- Wessel, Flora und Keszler, Marta. Bestimmung von Allylverbindungen und Allylbarbitursäurederivaten 442.
- Wesselowa, A. W. siehe Schemjakin, F. M.
- Weygand, C. Organisch-chemische Experimentierkunst 440 [L].
- Wieninger, F. M. Bestimmung von Stickstoff mit Selen als Beschleuniger 121.
- Will, H. Untersuchung von Lignum Guajaci 371.
- Williams, R. J. Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff 144.
- Willimott, S. G. Erforschung von Vergiftungen mit Solanin 464.
- Wilson, J. A. Bestimmung des Wasserlöslichen in Leder 319.
- Wimmer, J. siehe Mugdan, M.
- Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie. Chemie in allen Lebensbereichen 450 [L].
- Withey, W. H. Analyse von Magnesiumlegierungen 136.
- Wladimirowa, M. I. siehe Schemjakin, F. M.
- Woano, W. G. siehe Rostowa, M. N.
- Woitkewitsch, A. F. Untersuchung der Dynamik der mikrobiologischen Prozesse in Milchprodukten 72.
- Wolf, A. siehe Spengler, O.
- Wolf, L. Neues Elektrolysengefäß für quantitative Elektroanalyse 356.
- Wosskressenskaja, N. K. Die Wasserdampftension der Mangansulfathydrate 164.
- Wright, E. R. und Mellon, M. G. Photometrische Vanadinbestimmung im Stahl 172.
- Wurzschnitt, B. und Zimmermann, W. Analytische Anwendungsmöglichkeiten der von Grote und Krekeler und der in DRP. 642166 der I. G. Farbenindustrie beschriebenen Apparaturen in der chemischen Technik, insbesondere zur Bestimmung von Halogenen, Schwefel und anderen flüchtigen Elementen 321.
- Wwedjenski, L. und Mandelstam, S. Spektrographische Untersuchung der Legierung „Elektron“ 55.
- Youden, W. J. siehe Kraybill, H. R.
- Zablinsky, K. siehe Spengler, O.
- Zänker, K. Spektralanalytische Bestimmung von Silicium in legierten Stählen 45. — Siehe auch Schließmann, O.
- Zahn, V. Bestimmung kleiner Mengen Schwefel in Flüssigkeiten oder Gasen 326.
- Zechmeister, L. und v. Cholonoky, L. Die chromatographische Adsorptionsmethode 425 [L].
- Zeiden, W. W. siehe Landsberg, G. S.; Mandelstam, S. L.
- Zeiss-Werke Jena. Zusammenstellung der spektralanalytischen Literatur 43.
- Zeitschel, O. siehe Hesse, A.
- Ziegler, K. siehe Kubelka, V.
- Zieke, K. Die Bestimmung von Phosphid und Phosphat in Calciumcarbid 193.
- van Zijp, C. Berberin als mikrochemisches Reagens 370.
- Zimmermann, W. siehe Wurzschnitt, B.
- Zöllner, C. Die Fällung des Cadmiums als Sulfid und seine Trennung von Zink 8.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

- Abwehrproteinase-Wirkungen, Nachweis mittels der Ninhydrinprobe 239.
- Acetat, Bestimmung 67, 68.
- Acetoin, Mikrobestimmung 380.
- Acetylen, Bestimmung in flüssigem Sauerstoff 445.
- Acidität, Schnellbestimmung in Pickellösungen 315.
- Aconitum, Gehaltsbestimmung und Haltbarkeitsbestimmung seiner Zubereitungen 366.
- Äpfelsäure, Mikronachweis mittels Brucins 146. — Bestimmung 72. — Trennung von Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure 72.
- Äthyläther, polarographische Prüfung der Reinheit 375.
- Äthylalkohol - Äthyläther - Gemische, Bestimmung 445.
- Alantolacton, Mikronachweis in Radix Enulae 157.
- Alaun, Bestimmung des Sulfats 358.
- Aldehyde, Mikronachweis durch Kristallfällung mit Barbitursäure 145.
- Alkali, freies, Bestimmung in Glas 365.
- Alkalien, Mikro-Summenbestimmung in Mineralwässern 63; Halbmikrobestimmung, in Apparateglas 75; im Ton 78.
- Alkaloid, Mikronachweis in Lupinen 378.
- Alkannin, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Alkohol, Bestimmung 371; in Tinkturen 370; in Bier 69; im Blut 158, 159, 160; im Harn 159. — Apparat zum Abmessen der Bichromat-Schwefelsäure bei der Alkoholbestimmung im Blut 158.
- Allylbarbitursäurederivate, bromometrische Titration 442.
- Allylverbindungen, bromometrische Titration 442.
- Aloe, Bestimmung bei Post-mortem-Untersuchungen 463.
- Aluminatlösungen, colorimetrische Bestimmung von Kieselsäure und Phosphorsäure 361.
- Aluminium, Mikroreaktion 135, 136. — Spektrographische Analyse 52; spektrographische Bestimmung, in Eisenlegierungen 43; in Stählen 51; in Elektronmetall 55; Halbmikrobestimmung im Ton 77; Bestimmung, von Legierungsbestandteilen 360; in Magnesium-Legierungen 137; maßanalytische Bestimmung in Arzneimitteln 372. — Qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 129. — Elektrolytische Oxydation (A. Jenny) 452 [L].
- AluminiumIII-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 98, 100.
- Aluminiumlegierungen, spektrographische Untersuchung 52, 53. — Spektrographische Bestimmung von Chrom und Silicium 51; Spektralanalyse 360. — Bestimmung von Magnesium 361.
- Aluminiumoxyd, geglühtes, Abtrennung von Erdalkalisulfaten 432, 434.
- Aluminiumoxyd + Eisenoxyd, Halbmikrobestimmung in Apparateglas 75.
- Aluminium-Vanadin-Legierung, Bestimmung von Vanadin 57.
- p-Aminoazobenzol, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Aminosäuren, Bestimmung in Zuckerrohrsäften 293.
- Aminosäurestickstoff, Bestimmung in Brauereirohstoffen 71.
- Aminostickstoff, Bestimmung in Melasse 293.

- Ammoniak, Bestimmung kleiner Mengen in Gegenwart von Eiweißstoffen 442.
- Ammonium-Ion, Empfindlichkeit der Reaktion mit Neßlers Reagens 108.
- Ammoniumrhodanid, bromatometrische Bestimmung 343, 345.
- Ammoniumsulfidgruppe, qualitative Mikrotrennung 127.
- Ammoniumsulfidgruppe und Erdalkaligruppe, Abtrennung der Phosphorsäure 208.
- Amylasen, pharmazeutische, Bestimmung der Wirksamkeit 373.
- Analyse, anorganische, Tabellen der Reagenzien (C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovskij und N. Strafford) 434 [L]. — Quantitative, Tabellen und Vorschriften (W. D. Treadwell) 436 [L]. — Qualitative (E. Schmidt, J. Gadamer und F. v. Bruchhausen) 426 [L].
- Analysenproben, Filtration und Auswaschen der wasserlöslichen Phosphorsäure 431.
- Anatto-Farbstoff, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Anisaldehyd, Mikro-Krystallreaktion 146.
- Anthranilsäure, maßanalytische Bestimmung 66.
- Anthranilsäure-methylester, Bestimmung 67. — N-acetylierter, Darstellung 67.
- Anthranilsäure Salze, maßanalytische Bestimmung 66.
- Antimon, mikroskopischer Nachweis neben Wismut 210. — Schnell-elektroanalytische Bestimmung 415.
- Antimon-III-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 93, 97.
- Antimonerze, schnellelektroanalytische Bestimmung von Antimon 415, 424.
- Antimonverbindungen, Nachweis von Arsen 460.
- Apatite, Bestimmung der Phosphorsäure im Vergleich mit anderen Rohphosphaten 405.
- Arachis hypogaea, Ölbestimmung in den Samen 379.
- Arrhenal (Dinatrium-methylarsenat), Bestimmung 373.
- Arsen, Bestimmung 216; kleinster Mengen 215; von Spuren 459, 461; in Silberarsenat 214; in Eisenerzen und Eisenhüttenprodukten 214; in Legierungen 215; des Gehaltes in Gläsern 365; in Gegenwart von Sb⁺⁺⁺, Hg⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺ und SeO₄⁺⁺ 460; mikronephelometrische Bestimmung 289. — Zerstörung der organischen Substanz zum Nachweis 459.
- Arsen-III-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 93, 97.
- Arsenglühröhren 462.
- Arsenite, bromatometrische Bestimmung, mit Ferroin als Redoxindikator 116; mit Rubrophen als Redoxindikator 197.
- Arsensäure, maßanalytische Bestimmung 215.
- Arzneimittel, maßanalytische Bestimmung von Aluminium und Zink 372.
- Asche, Bestimmung, in Zuckerrohsäften 292; in Rohzuckererzeugnissen 293.
- Atmosphäre, Bestimmung der Radioaktivität 42.
- Atropinartige Stoffe enthaltende Heilmittel, Wertbestimmung 366.
- Auri-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 93, 97.
- Baldrianpräparate, Wertbestimmung 369.
- Baldrianwurzel, Nachweis einer Verfälschung mit Zichorie 369.
- Baptisin, Mikronachweis in Radix Baptisiae 157.
- Barbitursäurederivate, Mikro-Krystallreaktion mit Berberin 370.
- Baritkronglas, Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit 363.
- Barium, Nachweis kleiner Mengen in Gegenwart von Phosphorsäure, Aluminium, Chrom und Eisen 209. — Bromatometrische Bestimmung 350, 352; Tüpfelbestimmung 357.
- Barium-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 106, 107.
- Bariumsulfat, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 432. — Bestimmung in flußspathaltigem Schwerspat 212.
- Basen, schwache, Mikrotitration 147.
- Belladonna-Extrakte, colorimetrische Bestimmung 366.

- Benzaldehyd, Mikro-Krystallreaktion 146. — Bestimmung 444.
- o-Benzoesäuresulfid-Natrium, Mikro-Krystallreaktion mit Berberin 370.
- Benzol, Bestimmung bei Vergiftungen 462.
- Berberin, Nachweis in Hydrastis-Extrakten 370. — Anwendung als mikrochemisches Reagens 370.
- Bernsteinsäure, Bestimmung 72. — Trennung von Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure und Äpfelsäure 72.
- Beryllium, Mikronachweis 135. — Qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 129.
- Betulin, histochemische Untersuchung 383.
- Bier, Bestimmung des Alkohols 69.
- Bierwürze, pH-Messung 70.
- Blei, histochemischer Nachweis in Pflanzen 375. — Bestimmung, kleiner Mengen in Milch 151; in Leichenasche 462; in Knochen 462.
- Blei-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 87.
- Bleisulfat, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 433.
- Bleivergiftungsgefahr durch Trinkwasser (H. Fuchs, H. Bruns und H. Haupt) 447 [L].
- Blut, Bestimmung, des Glucosegehaltes 237, 238; von Carotin 239. — Alkoholbestimmung 158, 159, 160. — Apparat zum Abmessen der Dichromat-Schwefelsäure bei der Alkoholbestimmung im Blut 158.
- Böden, tonerdereiche, Bestimmung der Tonsubstanz 456.
- Borsäure, Bestimmung kleiner Mengen im Glas 78.
- Bortrioxyd, Halbmikrobestimmung in Apparatglas 76.
- Brauererohstoffe, Bestimmung des Aminosäurerestickstoffs 71.
- Brenzcatechin, Mikronachweis 382, 383.
- Brot, Untersuchung der „grünen Flecken“ 73.
- Buttersäure, Bestimmung in der Maische 69.
- Cadmium, Bestimmung, bromatometrisch 350, 352; als Sulfid 8; — Einfluß des pH-Wertes auf die Bestimmung mit 8-Oxychinolin 57. — Trennung, von Zink 8; von Wolfram 58; von Uran 58, 59.
- Cadmium-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 92, 96.
- Caesium, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 145.
- Caesiumverbindungen, organische, Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung 145.
- Calcium, Bestimmung, bromatometrisch 350; in Magnesiumlegierungen 136; in reinem Kochsalz 358, 359.
- Calcium-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 105, 106.
- Calciumacetat, technisches, Bestimmung von Harzsubstanzen 443.
- Calciumcarbid, Bestimmung von Phosphid und Phosphat 193.
- Calciumcarbonat, Bestimmung in flußspathaltigem Schwerspat 212.
- Calciumfluorid, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 433. — Bestimmung in flußspathaltigem Schwerspat 212.
- Calciumgluconat, Identitäts- und Reinheitsprüfung 368. — Herstellung von Calciumgluconat-Ampullen 369.
- Calciumoxyd, Bestimmung in Hochofenschlacken und Kalksteinen 360; Schnellbestimmung im Klinker 454.
- Calciumsulfat, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 432.
- Calendula-Extrakt, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Campher, Bestimmung 372, 443; im Campherliniment 371; in Gemischen mit p-Oxybenzoesäure-methylester bzw. -propylester 374.
- Cantharidin, Nachweis bei Vergiftungen 463.
- Caramelisierungsprobe, Einfluß der Nichtzuckerstoffe auf die Zersetzung der Saccharose 294.
- Caramelmalze, Bestimmung der Farbe 71.
- Carbonylisen, spektrographische Untersuchung 47. — Polarographische Untersuchung 353.
- Carnotit, Bestimmung des Radiumgehaltes 41.
- Carotin, Bestimmung in kleinsten Blutmengen 239. — Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Cellulose, Unterscheidung der verschiedenen Arten 79.

- Cer, spektrographischer Nachweis 45.
— Bromatometrische Bestimmung 350, 352.
- Chemie, anorganische (Wilhelm Klemm) 436 [L].
- Chemie in allen Lebensbereichen (Wirtschaftsgruppe Chemische Industrie) 450 [L].
- Chemische Übungen für Mediziner (W. Strecker, H. Bode und H. Ludwig) 426 [L].
- Chinhydronelektroden, Mikroapparat 281.
- Chloroform, Rückgewinnung aus ausgebrauchten Dithizonlösungen 431.
- Chrom, spektrographischer Nachweis in Stahl und Eisen 47, 48; coloroskopischer Mikronachweis 126. — Bestimmung, in Silicatgesteinen 59; in Brühen und Leder 315; in Chromleder 317; in Aluminium 360; Schnellbestimmung in Ferrochrom 232; spektrographische Bestimmung, in legierten Stählen 51; in Aluminiumlegierungen 51; potentiometrische Bestimmung in legierten Stählen 232. — Qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 130.
- Chromat, Trennung von Wolframat 224.
- Chromat-Ion, Nachweis mit Hilfe von Leukobasen 209.
- Chromatographische Adsorptionsmethode, Anwendung zum Nachweis der künstlichen Färbung von Fetten und Ölen 448. — (L. Zechmeister und L. v. Cholnoky) 425 [L].
- Chrom Eisenstein, Aufschluß mit Natriumpyrosulfat 218.
- Chromchlorid, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 433.
- Chromi-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 98, 101.
- Chromisulfat, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 433.
- Chromleder, Bestimmung, von Stickstoff nach Kjeldahl 120, 122; der Säure 312; von Chrom und Eisen 315, 317; von Chrom 317.
- Chromosulfatlösungen, Herstellung und Aufbewahrung 430.
- Chromoxyd, Abtrennung von Erdalkalisulfaten 432, 434.
- Citronensäure, Mikroreaktion mit Brucin 147. — Bestimmung 72. — Trennung von Weinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure 72.
- Clerget-Formel bei der Diastase-Inversion, analytische Anwendung bei der Kontrolle der Zuckerfabrikation 294. — Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen 294.
- Cobalto-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 99, 103.
- Coffein, Mikronachweis 155, 156.
- Coloriskopie, Abänderung des Verfahrens nach F. Emich 126.
- Cumaronharze, Untersuchung 233.
- Cupri-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 92, 94.
- Curcuma-Extrakt, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Cystein, Farbreaktion mit Nitroprussid 442.
- Desinfektionsmittel, Prüfung 373, 374.
- Diacetyl, Mikrobestimmung 380.
- Diallylessigsäure, bromometrische Titration 442.
- Diastase-Inversion, Anwendung bei der Kontrolle der Zuckerfabrikation 294.
- Diazokörper, Mikrobestimmung von Stickstoff 141.
- Didym, bromatometrische Bestimmung 350, 352.
- Digitalin, deutsches, Charakterisierung 368.
- Digitalisstoffe, colorimetrische Bestimmung und Molekulargewichtsbestimmung 368.
- Digitoxin, Charakterisierung 368.
- Dimethylgelb, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Dinatrium-methylarsenat (Arrhenal), Bestimmung 373.
- Dithizon-Mischfarbentitration, Genauigkeit 30.
- Dithizonlösungen, ausgebrauchte, Rückgewinnung des Chloroforms 431.
- Druckregler für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung 280.
- Eisen, Bestimmung, von Schwefel 358; in Magnesiumlegierungen 137; in säurelöslichen Erzen 220; kleiner Mengen in Quecksilber 257; in Brühen und Leder 315; in Eisen-gerbrühen 318; in Aluminium 360;

- des Gehaltes in Glas 364; Halbmikrobestimmung im Ton 77; Schnellbestimmung in Ferrochrom 232; spektrographische Bestimmung, von Silicium 47; von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Nickel, Chrom und Molybdän 48; in Silumin 54; polarographische Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt 352, 353. — Trennung von Kobalt, Nickel, Zink und Mangan 241.
- EisenIII-cyanid-Ion, Nachweis mit Hilfe von Leukobasen 209.
- Eisenerze, elektrolytische Bestimmung von Arsen 214.
- Eisengerbbrühen, Bestimmung von Eisen 318.
- Eisenhüttenprodukte, Bestimmung von Arsen 214.
- Eisenlegierungen, spektrographische Bestimmung von Aluminium 43.
- Eisenoxyd, Mikronachweis in säureunlöslichen Silicaten und Gesteinen 65.
- Eisenoxyd + Aluminiumoxyd, Halbmikrobestimmung in Apparateglas 75.
- Eisenoxydul, Mikronachweis in säureunlöslichen Silicaten und Gesteinen 65.
- Eisenverbindungen, Nachweis von Arsen 460.
- Eiweiß, serienmäßige Bestimmung in Getreide 72.
- Eiweißkörper, Bestimmung von Serin 444.
- Elektroanalyse 356.
- Elektrocapillar-Analyse 429.
- Elektrolyteisen, polarographische Untersuchung 353.
- Elektronmetall, spektrographische Untersuchung 55.
- Elektro-Tüpfelanalyse, Anwendung der elektrolytischen Gleichrichtung 136.
- Email, Prüfung der Säurebeständigkeit 365.
- Emaillierton, Beurteilung 365.
- Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen der Kationen 81.
- Emulsionen, Erkennung sulfonierter Öle 320.
- Erdalkaligruppe und Ammoniumsulfidgruppe, Abtrennung der Phosphorsäure 208.
- Erdalkalisulfate, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 432.
- Abtrennung von Quarz, Silicaten, Chromoxyd und geglühtem Aluminiumoxyd 432, 434.
- Erden, seltene, spektrographischer Nachweis 45. — Trennung 437.
- Erdnußöl, Nachweis in Olivenöl 149.
- Erze, Bestimmung von Schwefel 220; potentiometrische Bestimmung von Molybdän und Titan in Gegenwart von Begleitmetallen 225. — Säurelösliche, Bestimmung von Eisen 220.
- Essigsäure, Bestimmung 67; in der Maische 69. — Wirkung auf pflanzliche Leder 314.
- Experimentierkunst, organisch-chemische (C. Weygand) 440 [L].
- Farbmessung mittels der Sperrschichtphotozelle 236.
- Farbtemperatur von Glühlampen, Bestimmung mittels der Photozelle 236.
- Fensterglas, Bestimmung des Gehaltes an Eisen und Titan 365.
- Ferri-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 99, 101. — Mikronachweis neben Cadmium 133.
- Ferro-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 99, 102.
- Ferrochrom, Schnellbestimmung von Chrom und Eisen 232.
- Ferroeisen, bromatometrische Bestimmung 249.
- Ferroin, Anwendung als Redoxindikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite 116.
- Ferrolegerungen, potentiometrische Bestimmung von Molybdän und Titan in Gegenwart von Begleitmetallen 225.
- Ferromolybdän, potentiometrische Bestimmung von Molybdän 228.
- Ferrotitan, potentiometrische Bestimmung von Titan 228.
- Fett, Nachweis, der künstlichen Färbung 448; der Verdorbenheit 149. — Bestimmung, der Reichert-Meißl-Zahl 149; in Ölsamen und Ölkuchen 71. — Tierische, Nachweis in Fettmischungen 150.
- Fett-Ponceau, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Fettmischungen, Nachweis tierischer Fette und Öle 150.
- Fettsäuren, Bestimmung des Gehaltes an Harzsäuren 234. Löslichkeit der Thalliumsalze 444.

- Feuerfeste Baustoffe (C. Koepfel) 451 [L].
- Feuerfeste Stoffe, chromhaltige, Aufschluß mit Natriumpyrosulfat 218.
- Fischmehl, Bestimmung kleiner Mengen Ammoniak 442.
- Flüchtige Elemente, Bestimmung 321.
- Flüchtige Säuren, Bestimmung in der Maische 69.
- Flüssigkeiten, Bestimmung, der Radioaktivität 40; von Thorium 42.
- Fluor-Ionen, Bestimmung mittels eines einfachen Titrationsverfahrens 15.
- Formaldehyd, Bestimmung 444.
- Fruchtsaft, Bestimmung von Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure nebeneinander 72.
- Fructose, Bestimmung 297; mit seleniger Säure 298.
- Fumarsäure, Mikroreaktion mit Brucin 146; Mikro-Krystallreaktion mit Berberin 370.
- Futtermittel, Tabellen (L. Seidler) 451 [L].
- Gallium, qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 128.
- Gase, polarographische Bestimmung von Sauerstoff 355.
- Gaseinschlüsse, Bestimmung in Gläsern 363.
- Gasgehalt, Bestimmung in Gesteinschichten nach der Radioaktivität 38.
- Gasgemische, Bestimmung von Wasserstoff 437.
- Gelierfähigkeit, Bestimmung von Pektin 74.
- Gerbrühen, Bestimmung von Chrom und Eisen 315, 316.
- Gerbextrakte, pflanzliche, Bestimmung des Unlöslichen 318.
- Gerste, Wasserbestimmung 71.
- Gesteine, Mikronachweis von Eisenoxydul und Eisenoxyd 65. — Bestimmung, des Radiumgehaltes 39; kleiner Mengen Radium 39.
- Gesteinsschichten, Bestimmung des Gasgehaltes nach der Radioaktivität 38.
- Getreide, serienmäßige Bestimmung des Eiweißes 72.
- Gewebe, Ultramikrobestimmung von Kalium 238.
- Gewebeschnitte, Prüfung auf Arsen 462.
- Gips, Bestimmung der Schwefelsäure 358.
- Glas, Bestimmung, kleiner Borsäuremengen 78; von Gaseinschlüssen 363; des Eisengehaltes 364; des Arsengehaltes 365; des freien Alkalis 365. — Optisches, Prüfung der relativen Dauerhaftigkeit 363. — Baritkronglas, Prüfung der chemischen Widerstandsfähigkeit 363. — Fensterglas, Bestimmung des Eisen- und Titangehaltes 364. — Glas für chemische Apparate, Halbmikroanalyse 74.
- Glasgriß, Bestimmung der Oberfläche 364.
- Glasquarzsand, Prüfung 455.
- Glucose, Bestimmung, jodometrisch 300; neben Disacchariden 300; in Körperflüssigkeiten 237.
- Glühlampen, Bestimmung der Farbtemperatur mittels der Photozelle 236.
- Glutathion, Farbreaktion mit Nitroprussid 443. — Mikrobestimmung des Gehaltes in medizinischen Trockenhefen 154.
- Glutaminsäure, Bestimmung des Stickstoffs in der Melasse 293.
- Glycerinsäure, colorimetrische Bestimmung 444.
- Guanidin, colorimetrischer Nachweis 446.
- Gummi, halbquantitative spektrographische Metallbestimmung 44.
- Gußeisen, Bestimmung von Schwefel 220.
- Halogene, Bestimmung 321.
- Hanfdroge, Bestimmung der physiologischen Wirksamkeit des Harzgehaltes 235.
- Harn, Bestimmung, von Alkohol 159; von Zucker 238.
- Harnsäure, Mikro-Krystallreaktion mit Berberin 370. — Indirekte jodometrische Bestimmung 370.
- Hartguß, spektrographische Bestimmung von Silicium 45.
- Harz, Bestimmung der physiologischen Wirksamkeit des Gehaltes in Hanfdroge 235; Schnellbestimmung in sulfonierten Ölen 233. — Dunkelgefärbtes, Bestimmung der Säurezahl 234.

- Harz-Fettsäure-Gemische, Gesetzmäßigkeiten der jodometrisch meßbaren Säure bei der Jodzahlbestimmung 234.
- Harzsäuren, Bestimmung des Gehaltes in Fettsäuren 234.
- Harzsubstanzen, Bestimmung in technischem Calciumacetat 443.
- Heilmittel, atropinartige Stoffe enthaltende, Wertbestimmung 366.
- Hexosen, Bestimmung durch Gärung 443.
- Hochofenschlacken, Bestimmung von Calciumoxyd 360.
- Hopfen, Wasserbestimmung 71.
- Humusstoffe, colorimetrische Bestimmung in Sand und Kies 455.
- Hydrastis-Extrakte, Nachweis von Berberin 370.
- Hydratcellulose, Unterscheidung, von nativer Cellulose 79; von Oxy-cellulose 80.
- Hydrochinon, Mikronachweis 383.
- Inhibitorwirkungen (K. Weber) 426 [L].
- Inversionskonstante, Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen 294, 295.
- Invertzucker, jodometrische Bestimmung 300.
- Isopropylalkohol, refraktometrische Bestimmung 445.
- Isotopen, internationale Tabelle 1938 427.
- Jasminöl, Bestimmung von Anthranilsäure-methylester 67.
- Jod, Bildung von Polyjodiden bei der Auflösung in Alkalijodidlösungen 429.
- Jodate, Zustand in wäßriger Lösung 430.
- Jodid, Bestimmung kleinster Mengen neben anderen Halogeniden 287.
- Jodsäure, Zustand in wäßriger Lösung 430.
- Jodwasserstoffsäure, konzentrierte, Verwendbarkeit in der analytischen Chemie 432.
- Jodzahlbestimmung von Harz-Fettsäure-Gemischen, Gesetzmäßigkeiten der jodometrisch meßbaren Säure 234.
- Kaffeesäure, Mikro-Krystallreaktion 146.
- Kalium, Mikrobestimmung 286; in Mineralwässern 63, 65; mikrocolorimetrische Bestimmung in Pflanzenaschen 377; Ultramikrobestimmung in Gewebe 238.
- Kalium-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 107, 108.
- Kaliumcarbonat, Bestimmung in Destillationslaugen der Zuckerindustrie 295.
- Kaliumchlorid-Agarheber 282, 283.
- Kaliumoxyd, Halbmikrobestimmung, in Apparateglas 75; im Ton 78.
- Kalk-Traßmischungen, Bestimmung des gebundenen Kalkhydrates 454.
- Kalkhydrat, Bestimmung in erhärteten Zementen, Zement-Traßmischungen und Kalk-Traßmischungen 454.
- Kalksteine, Bestimmung von Calciumoxyd 360.
- Kalmus-Rhizome, Mikrountersuchung der Zusammensetzung 154.
- Kaoline, Bestimmung der Tonsubstanz 456.
- Kartoffeln, Bestimmung der Stärke 70.
- Katalyse, negative (K. Weber) 426 [L].
- Kationen, Empfindlichkeit der chemischen Reaktionen 81.
- Kautschuk, Bestimmung des Gesamtschwefels 358.
- Keramische Materialien, Bestimmung der scheinbaren Porosität und des wahren spezifischen Gewichtes 453.
- Kies, colorimetrische Bestimmung von Humusstoffen 455.
- Kiesabbrände, Bestimmung, von Schwefel 218; des abbröstbaren Schwefels 321, 335.
- Kieselfluorwasserstoff-Ionen, Bestimmung mittels eines einfachen Titrationsverfahrens 15.
- Kieselsäure, Bestimmung, in Quarziten 21; in flußspathaltigem Schwerspat 212, 213; colorimetrische Bestimmung in Aluminatlösungen 361; Schnellbestimmung des Gehaltes in Portlandzement 454; Halbmikrobestimmung, in Apparateglas 75; im Ton 77.
- Klinker, Schnellbestimmung des Calciumoxyds 454.
- Knochen, Bestimmung von Blei 462.
- Kobalt, Mikronachweis, colorimetrisch 126; neben Cadmium 133. —

- Bestimmung, bromatometrisch 350, 352; neben dreiwertigem Eisen 230; in Gegenwart von Chrom 230; in Magnesiumlegierungen 137; potentiometrisch, im Eisenhüttenlaboratorium 229; spektrographisch, in Silumin 54; polarographisch, in Eisen und Stahl 353. — Qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 128.
- Kochsalz, reines, Bestimmung von Sulfat, Calcium und Magnesium 358.
- Körperflüssigkeiten, Bestimmung des Glucosegehaltes 237; Mikrobestimmung reduzierender Zucker 238.
- Kohlen, Bestimmung von Schwefel 357.
- Kohlenstoff, spektrographischer Nachweis in Stahl und Eisen 47, 48. — Bestimmung in organischer Substanz 321, 334.
- Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, in organischen Rubidium- und Cesiumverbindungen 145. — Druckregler 280.
- Kohlenwasserstoffe, nicht durchnitrierte, Bestimmung im Nitroxylol 445.
- Korn, Bestimmung der Stärke 70.
- Kupfer, Mikrofarbreaktion mit Urobilin 132; Mikronachweis, coloroskopisch 126; mit Kolophonium 131; neben anderen Metallen 132, 133; in Trinkwasser 150; histochemischer Nachweis in Pflanzen 376; Mikronachweis von zweiwertigem 134. — Bestimmung, bromatometrisch 350, 352; mikronephelometrisch 289; mittels der Dithizon-Mischfarbentitration 35; spektrographisch in legierten Stählen 51; in Aluminium 52; in Silumin 54; jodometrisch in Gegenwart von Zucker und organischen Nichtzuckerstoffen 296, 297; polarographisch in Eisen und Stahl 353; Mikrobestimmung kleiner Mengen aus großen Flüssigkeitsmengen durch Elektrolyse 291.
- Kupferflasche zur Aufbewahrung von Titrierlösungen 284, 285.
- Kupferoxydul, Bestimmung in der Zuckeranalyse 297.
- KupferII-salze, Nachweis mit Hilfe von Leukobasen 209.
- Lactose, jodometrische Bestimmung 300.
- Lanthan, spektrographischer Nachweis 45. — Bromatometrische Bestimmung 350, 352. — Neues Anwendungsgebiet (Preis Ausschreiben der Auerforschungsstiftung) 80.
- Lanthanverbindungen, neues Anwendungsgebiet (Preis Ausschreiben der Auerforschungsstiftung) 80.
- Leder, Bestimmung, von Stickstoff nach Kjeldahl 120, 122; der Säure 310; der Säure nach Procter-Searle 315; von Chrom und Eisen 315, 317; des Wasserlöslichen 318. — Pflanzliche, Wirkung der Säuren 313.
- Legierungen, Bestimmung von Arsen 215.
- Legierungsbestandteile, Bestimmung in Aluminium 360.
- Leichenasche, Bestimmung von Blei 462.
- Leitfähigkeitsmessung 356.
- Leitungswasser, Bleivergiftungsgefahr (H. Fuchs, H. Bruns und H. Haupt) 447 [L].
- Leukobasen, Anwendung in der qualitativen Analyse zur Erkennung oxydierender Substanzen 209.
- Lichtechtheitstypen für gefärbte Textilien 235.
- Lichtrelais 429.
- Lichttechnik, Verbesserung der Geleuchte für gasförmige Brennstoffe (Preis Ausschreiben der Auerforschungsstiftung) 80.
- Lignum Guajaci, Prüfung nach dem DAB VI 371.
- Linsen, Untersuchung einer giftigen Verfälschung 464.
- Lithium, Mikrobestimmung in Mineralwässern 63, 65.
- Lobeliakraut, Gehaltsbestimmung 367.
- Lösungen, Bestimmung, geringer Konzentrationen von Radiumemanation 40; des Mannitgehaltes 431; polarographische Bestimmung von Sauerstoff 355. — Wäßrige, Erkennung sulfonierter Öle 320.
- Luft, Bestimmung, der reduzierenden Stoffe (Reduktionswert) 1; geringer Konzentrationen von Radiumemanation 40.
- Lupinen, Prüfung auf Alkaloidfreiheit 378.
- Magnesium, Mikroreaktion 135, 136; Mikro-Krystallreaktion 125. — Bestimmung, in reinem Kochsalz 358,

- 359; in Aluminium 360; in Aluminiumlegierungen 361; spektrographische Bestimmung, in Aluminium 52; in Silumin 54.
- Magnesium-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 107, 108.
- Magnesiumlegierungen, Analyse 136.
- Maische, Bestimmung der flüchtigen Säuren 69; konduktometrische Titration 70.
- Maleinsäure, Mikroreaktion mit Brucin 147.
- Maltose, jodometrische Bestimmung 300.
- Malz, Wasserbestimmung 71.
- Mangan, coloroskopischer Mikronachweis 126; spektrographischer Nachweis in Stahl und Eisen 47, 48. — Bestimmung, als $\text{MnSO}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O}$ 161; in Magnesiumlegierungen 137; in Aluminium 360; spektrographische Bestimmung, in Aluminium 52; in Elektronmetall 55; potentiometrische Bestimmung, in legierten Stählen 232; im Eisenhüttenlaboratorium 229. — Qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 128.
- Mangano-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 100, 104.
- Mannit, Bestimmung des Gehaltes in Lösungen 431.
- Martius-Gelb, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Mehl aus denaturiertem Getreide, Untersuchung der färbenden Substanz 464.
- Mekonsäure, Mikro-Krystallreaktion mit Berberin 370.
- Melasse, Bestimmung des Aminostickstoffs und des Stickstoffs der Glutaminsäure 293.
- Mercurichlorid, Bestimmung in Sublimatpastillen 371.
- Mercuri-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 92, 93.
- Mercurio-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 89.
- Metalle, Darstellung im Laboratorium (H. Funk) 437 [L]. — Durch Thionalid fällbare, Mikrobestimmung 289. — Kleine Mengen, Mikrobestimmung aus großen Flüssigkeitsmengen durch Elektrolyse 290.
- Methanol-Äther-Wasser-Mischungen, Analyse 445.
- Methylpurine, Mikronachweis 155.
- Mikro-Elementaranalyse, Absorptionsapparate 140. — Apparative Verbesserungen 141.
- Mikro-Kjeldahl-Apparat 280.
- Mikroskop (A. Ehringhaus) 427 [L].
- Mikrosublimation, Anwendung zur Reinigung von Substanzen 292.
- Mikro-Wasserbad 278.
- Milch, Bestimmung von Arsenspuren 459; Mikrobestimmung von Blei 151.
- Milcheiweiß, polarographische Bestimmung 362.
- Milchprodukte, polarographische Untersuchung 362. — Untersuchung der Dynamik der mikrobiologischen Prozesse 72.
- Milchsäure, Mikroreaktion mit Brucin 147.
- Mimosa-Extrakte, Bestimmung des Unlöslichen und der Farbe 318.
- Mineralien, Bestimmung des Radiumgehaltes 39.
- Mineralwässer, Mikrobestimmung der Alkalien 63.
- Mischfarbentitration mittels Dithizons 30.
- Molekulargewicht, Bestimmung von Digitalisstoffen 368.
- Molybdän, spektrographischer Nachweis in Stahl und Eisen 47, 48. — Bestimmung, in Silicatgesteinen 59; potentiometrisch in Stahl, Ferrolegierungen, Schlacken und Erzen in Gegenwart von Eisen und anderen Begleitmetallen 225; spektrographisch in legierten Stählen 51. — Trennung von Uran 59.
- Myliusprobe, Einfluß der Versuchsbedingungen auf das Ergebnis 431.
- α -Naphthol, Mikronachweis 146.
- Natrium, spektrographische Bestimmung in Aluminium 52; Halbmikrobestimmung in Apparateglas 75; Mikrobestimmung in Mineralwässern 63, 64.
- Natrium-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 108.
- Natriumhypobromitreagens 374.
- Natriumoxyd, Halbmikrobestimmung im Ton 78.
- Natriumphenolat, Bestimmung in Cumaronharzen 233.
- Natriumsulfidlösungen, Bestimmung des Sulfidschwefels 223.

- Neodym, spektrographischer Nachweis 45. — Bromatometrische Bestimmung 350, 352.
- Neroli-Öl, Bestimmung von Anthranilsäure-methylester 67.
- Nichtzuckerstoffe, Einfluß auf die Zersetzung der Saccharose bei der Caramelisierungsprobe 294.
- Nickel, spektrographischer Nachweis in Stahl und Eisen 47, 48. — Bestimmung, bromatometrisch 350, 352; in Magnesiumlegierungen 137; polarographisch in Eisen und Stahl 353. — Qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 128.
- Nickel-II-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 99, 103.
- Ninhydrinprobe, Anwendung als Tüpfelreaktion zum Nachweis der Abwehrproteinase-Wirkungen 239. — Anwendung zum Nachweis von Konzentrationsunterschieden an ninhydrinbläuenden Stoffen 239.
- Nitrit, Mikronachweis mit Rivanol (2-Äthoxy - 6,9 - Diaminoacridinhydrochlorid) 131.
- Nitroprussid, Farbreaktion mit Cystein 442.
- Nitroverbindungen, Bestimmung von Stickstoff 441.
- Nitroxylol, Bestimmung der nicht durchnitrierten Kohlenwasserstoffe 445.
- Öl, Nachweis der künstlichen Färbung 448. — Bestimmung in sulfonierten Ölen 319; Mikrobestimmung in Samen 379. — Sulfonierte, Schnellbestimmung von Harz 233. — Tierische, Nachweis in Fettmischungen 150.
- Ölkuchen, Bestimmung, von Proteinen 71; des Gesamtfettes 71.
- Ölsamen, Bestimmung des Gesamtfettes 71.
- Olivenöl, Nachweis von Erdnußöl 149.
- Orangenblütenwasser, Untersuchung 372.
- Orangenöl, Bestimmung von Anthranilsäure-methylester 67.
- Orchideenöl, Bestimmung von Anthranilsäure-methylester 67.
- Organisch-chemische Experimentierkunst (C. Weygand) 440 [L].
- Organische Stoffe, Nachweis von Stickstoff 441. — Bestimmung in Wässern 182.
- Organische Substanz, Zerstörung zum Arsennachweis 459. — Bestimmung von Arsen Spuren 459, 461; Veraschung für die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 263; Bestimmung, von Halogenen, Schwefel und flüchtigen Elementen 321; von Kohlenstoff 334; Mikrobestimmung, des aktiven Wasserstoffs mit schwerem Wasser 144; von Schwefel nach Carius 141.
- Organische Verbindungen, Mikrobestimmung von Rubidium und Cesium 145.
- Oxalate, bromatometrische Bestimmung 347.
- Oxalsäure, Mikroreaktion mit Brucin 147. — Bestimmung 72; bromatometrisch 347. — Trennung von Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure 72. — Wirkung auf pflanzliche Leder 314.
- p-Oxybenzoesäure-methylester, Bestimmung in Gemischen mit Campher 374.
- p-Oxybenzoesäure-propylester, Bestimmung in Gemischen mit Campher 374.
- Oxycellulose, Unterscheidung von Hydrocellulose 80.
- Oxydierende Substanzen, Erkennung in der qualitativen Analyse mit Hilfe von Leukobasen 209.
- Pechblende, Bestimmung des Radiumgehaltes 41.
- Pektin, Bestimmung der Gelierfähigkeit 74.
- Perjodat-Ion, Nachweis als Zinksalz 209.
- Pfeffer, schwarzer, Mikronachweis der Verfälschung durch gemahlene Pfefferschalen 152.
- Pflanzen, Nachweis der Verteilung einiger Schwermetalle mit Hilfe von Spodogrammen 376; histochemischer Nachweis von Schwermetallen 375.
- Pflanzenaschen, mikrocolorimetrische Bestimmung von Kalium 377.
- Pflanzenmaterial, Mikrobestimmung von Zink 376.
- Phenole, zwei- und dreiwertige, Mikronachweis 381.
- Phenyl-Chinolin-Carbonsäure, Mikrokrystalreaktion mit Berberin 370.
- Phloroglucin, Mikronachweis 382, 383.

- Phosphat, Bestimmung in Calcium-carbid 193.
- Phosphid, Bestimmung in Calcium-carbid 193.
- Phosphorsäure, Bestimmung, durch Titration von Ammoniumphosphormolybdat-Fällungen 385, 403; in Apatiten im Vergleich mit anderen Rohphosphaten 405; colorimetrisch in Aluminatlösungen 361. — Abtrennung von den Metallen der Ammoniumsulfid- und Erdalkaligruppe 208. — Wasserlösliche, Filtration und Auswaschen aus Analysenproben 431.
- Photometrie, Messungen mit dem gewöhnlichen Colorimeter 428.
- Pickellösungen, Schnellmethode zur Analyse auf Acidität und Salze 315.
- Pikrolonsäure, Bildung von Krystallen mit höherem Schmelzpunkt 147.
- Piperonal, Mikro-Krystallreaktion 146.
- Polarimetrie 429.
- Polarisationsfilter-Halbschattenanalysator 428.
- Polarographie, Anwendung im Eisenhüttenlaboratorium 352. — Polarograph 353.
- Polonium, Bestimmung in natürlichem Radiumblei 42.
- Poloniumpräparate, Messung durch ihre Ionisation in reinem Zustand 42.
- Polyjodide, Bildung bei der Auflösung von Jod in Alkalijodidlösungen 429, 430.
- Pomeranzenblütenöl, Bestimmung von Anthranilsäure-methylester 67.
- Portlandzement, Bestimmung, der Widerstandsfähigkeit gegen Sulfat enthaltende Wässer 452, 455; der Zusatzmengen 453; des Sulfatgehaltes 455. — Schnellbestimmung des Gehaltes an Kieselsäure 454.
- Praseodym, bromatometrische Bestimmung 350, 352.
- Proteine, Bestimmung in Ölkuchen 71; Mikrobestimmung in Samenteilen 380.
- Pulvrige Substanzen, Mikronachweis von Verfälschungen 152.
- Puzzolan-Portlandzement, Bestimmung der Zusatzmengen 453.
- Pyridin, Titration 373.
- Pyrogallol, Mikronachweis 382, 383.
- Quabain, Charakterisierung 368.
- Quarz, Abtrennung von Erdalkalisulfaten 432, 434.
- Quarzite, Bestimmung von Kieselsäure 21.
- Quecksilber, coloroskopischer Mikronachweis 126. — Bestimmung, mikronephelometrisch 289; bromatometrisch 350, 352; kleiner Mengen Eisen 257.
- QuecksilberII-Salze, Nachweis mit Hilfe von Leukobasen 209.
- Quillaja-Rinde, Mikrountersuchung der Zusammensetzung 154.
- Radioaktivität, Untersuchungen 38. — Messung der Aktivität von Radiumemanationspräparaten 38. — Anwendung zur Bestimmung des Gasgehaltes von Gesteinsschichten 38. — Bestimmung in einer Flüssigkeit 40. — Atmosphärische, Untersuchung 41.
- Radium, Bestimmung, des Gehaltes in Carnotit und Pechblende 41; kleiner Mengen in Gesteinen 39; mit Hilfe der γ -Strahlen durch Kompensation 39; des Gehaltes schwach radiumhaltiger Substanzen 40; in Gesteinen und Mineralien 39.
- Radiumblei, Bestimmung von Polonium 42.
- Radiumdosimeter 40.
- Radiumemanation, Bestimmung, kleinster Mengen 39; geringer Konzentrationen in Luft und Lösungen 40.
- Radiumemanationspräparate, Messung der Aktivität 38.
- Radix Baptisiae, Mikronachweis von Baptisin 157.
- Radix Enulae, Mikronachweis von Alantolacton 157.
- Radon, Messung in Bad Gastein 41.
- Reagenzien für anorganische Analyse, Tabellen (C. J. van Nieuwenburg, W. Böttger, F. Feigl, A. S. Komarovsky und N. Strafford) 434 [L].
- Reaktionen, chemische, Empfindlichkeit 81.
- Redoxindikator. Anwendung von Rubrophen bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite 197.
- Redox-Potentiale, Apparatur zur Messung 281, 284.
- Reduktionswert der Luft, Bestimmung 1.

- Resorcin, Mikronachweis 146, 382, 383.
- Rhodaide, bromatometrische Bestimmung 343.
- Roheisen, Bestimmung von Schwefel 220.
- Rohrzuckermelassen, Bestimmung reduzierender Zucker 295.
- Rohrzuckererzeugnisse, Bestimmung der Asche 293.
- Rubidium, Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 145.
- Rubidiumverbindungen, organische, Kohlenstoff - Wasserstoff - Bestimmung 145.
- Rubrophen, Anwendung als Redox-indikator bei der bromatometrischen Bestimmung der Arsenite 197.
- Saccharose, Bestimmung, jodometrisch 300; geringer Mengen in Gemischen mit reduzierenden Zuckern 296. — Beziehungen zwischen pH-Wert und Hydrolysierbarkeit 295. — Einfluß der Nichtzuckerstoffe auf die Zersetzung während der Caramelisierungsprobe 294.
- Säure, Bestimmung, in Leder 310; in Chromleder 312; im Leder nach Procter-Searle 315; jodometrische Messung in Harz-Fettsäure-Gemischen 234. — Wirkung auf pflanzliche Leder 313.
- Säurezahl, Bestimmung bei dunkelgefärbten Harzen 234.
- Safran-Extrakt, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Salicylsäure, Mikro-Krystallreaktion mit Berberin 370.
- Salze, Bestimmung in Zuckerrohsäften 292; Schnellbestimmung in Pickellösungen 315.
- Salzsäure, Wirkung auf pflanzliche Leder 314.
- Samarium, Mikrobestimmung mittels kathodischer Phosphoreszenz 280.
- Samen, mikrochemische Analyse ohne Verlust der Keimfähigkeit 378. — Bestimmung, von Öl 379; von Protein 380.
- Samenkorn, Bestimmung der Stärke 73.
- Sand, colorimetrische Bestimmung von Humusstoffen 455.
- Sauerstoff, polarographische Bestimmung 355. — Flüssiger, Bestimmung von Acetylen 445.
- Scharlach R, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Schlacken, potentiometrische Bestimmung von Molybdän und Titan in Gegenwart von Begleitmetallen 225.
- Schmieröle, Bestimmung des Verdampfungsverhaltens 456.
- Schwefel, Bestimmung 321; in Sulfiden, Sulfaten, Schwefelkiesen und Kiesabbränden 218; in Roheisen, Guß, Stahl und Erzen 220; Mikrobestimmung nach Carius als maßanalytisches Verfahren 141; Tüpfelbestimmung, in Kohlen 357; in Kautschuk 358; in Eisen und Stahl 358.
- Schwefelkies, Bestimmung, von Schwefel 218; des abröstbaren Schwefels 321, 335.
- Schwefelsäure, Tüpfelbestimmung 357; Bestimmung des Gesamtgehaltes in Cumaronharzen 234. — Wirkung auf pflanzliche Leder 314.
- Schwermetalle, histochemischer Nachweis in Pflanzen 375; Nachweis der Verteilung in Pflanzen mit Hilfe von Spodogrammen 376.
- Schwerspat, flußspathaltiger, Analyse 211.
- Selenige Säure, konduktometrische Bestimmung mit Blei-Ion 409; potentiometrische Bestimmung mit Blei-Ion 412.
- Serin, Bestimmung in Eiweißkörpern 444.
- Silber, Mikronachweis durch Krystallfällung mit Hexamethylentetramin 131.
- Silberarsenat, Bestimmung von Arsen 214.
- Silberbromid, Mikro-Krystallreaktion 125.
- Silberchlorid, Mikro-Krystallreaktion 125.
- Silberhalogenide, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 433.
- Silber-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 82.
- Silberoxydfällung, ammoniakalische, Ausbleiben in Gegenwart kleiner Ammoniumnitratmengen 26.
- Silbersalze, Mikronachweis von Kupfer 133.
- Silicate, säureunlösliche, Mikronachweis von Eisenoxydul und Eisenoxyd 65. — Abtrennung von Erdalkalisulfaten 432, 434.

- Silicatgesteine, Bestimmung von Vanadin, Chrom und Molybdän 59.
- Silicium, spektrographische Bestimmung, in Eisen 47; in Aluminium 52; in Silumin 54; in legierten Stählen 51; in Aluminiumlegierungen 51; in Stahl und Eisen 48; Bestimmung, in Hartguß 45; in Aluminium 360.
- Silicofluorid-Ionen, Bestimmung mittels eines einfachen Titrationsverfahrens 15.
- Silumin, spektrographische Untersuchung 54.
- Solanin, Bestimmung bei Vergiftungen 464.
- Sonnenblumenkerne, Ölbestimmung 379.
- Spektralanalyse (W. Seith und K. Ruthhardt) 425 [L]. — Qualitative und quantitative 43.
- Spodogramme (Makro- und Mikrospodogramme), Anwendung zum Nachweis der Verteilung einiger Schwermetalle in der Pflanze 376.
- Stärke, Bestimmung, in Kartoffelknollen und Korn 70; im Samenkorn 73.
- Stahl, spektrographische Untersuchung 45. — Bestimmung von Schwefel 220, 358; photometrische Bestimmung des Wolframs 170; polarographische Bestimmung von Kupfer, Nickel und Kobalt 352, 353; potentiometrische Bestimmung, von Kobalt und Mangan 229, 231; von Mangan, Chrom und Vanadin 232; von Molybdän und Titan in Gegenwart von Begleitmetallen 225; spektrographische Bestimmung von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Nickel, Chrom und Molybdän 48. — Einfach legierter, spektrographische Analyse 46. — Stähle, legierte, spektrographische Bestimmung von Chrom, Vanadin, Molybdän, Titan, Kupfer, Silicium und Aluminium 51.
- Stannioxyd, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 432.
- Stickstoff, Nachweis in organischen Stoffen 441. — Bestimmung, nach Kjeldahl 120, 261, 275; in Nitroverbindungen 441; nach Kjeldahl in Zuckerrüben und Zuckerfabrikationsprodukten 293; Mikrobestimmung in Diazokörpern 141.
- Stickstoffreinigungsanlage 283.
- Strontium, bromatometrische Bestimmung 350, 352.
- Strontium-Ion, Empfindlichkeit der Reaktionen 106, 107.
- Strontiumsulfat, Reaktion mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure 432.
- Strophantin K, Charakterisierung 368.
- Stuckgips, Bestimmung der Schwefelsäure 358.
- Sublimatpastillen, Bestimmung von Mercurichlorid 371.
- Substanzmengen, kleine, präparative Behandlung 278.
- Sudan III, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Süßmostherstellung, chemische Untersuchungsmethoden (K. Hennig) 447 [L].
- Sulfat, Bestimmung, von Schwefel 218; in Zement, Zinksulfat und Alaun 358; in reinem Kochsalz 358, 359.
- Sulfatbeständigkeit, Bestimmung von Portlandzement 452, 455.
- Sulfatgehalt, Bestimmung in Portlandzement 455.
- Sulfide, Bestimmung von Schwefel 218.
- Sulfidschwefel, Bestimmung in Natriumsulfidlösungen 223.
- Sulfonierte Öle, Nachweis in Emulsionen oder wäßrigen Lösungen 320. — Ölbestimmung 319; Schnellbestimmung von Harz 233.
- Sulfuröle, raffinierte, Nachweis 319.
- Tellur, Mikronachweis 134.
- Textilien, gefärbte, Lichtechtheitstypen 235.
- Thallium, mikrorimetriche Bestimmung 290.
- Thalliumsalze der Fettsäuren, Löslichkeit 444.
- Theobromin, Mikronachweis 155, 156.
- Theocin, Mikro-Krystallreaktion mit Berberin 370.
- Theophyllin, Mikronachweis 155, 156.
- Thiocarbamid, bromatometrische Bestimmung 253.
- Thionalid, mikronephelometrische und mikrorimetriche Anwendung 289.
- Thorium, Bestimmung nach der Emanationsmethode 42.
- Tinkturen, Bestimmung des Alkohols 370.
- Titan, Bestimmung, des Gehaltes in Fensterglas 364; spektrographisch in legierten Stählen 51; potentiometrisch 364.

- metrisch in Stahl, Ferrolegierungen, Schlacken und Erzen in Gegenwart von Eisen und anderen Begleitmetallen 225; Halbmikrobestimmung im Ton 77.
- Titrierlaugen, Kupferflasche zur Erhöhung der Haltbarkeit 284.
- Titriervorrichtung mit Kupferflasche 284.
- Toluidine, Bestimmung in wäßriger Lösung 446.
- Ton, Halbmikroanalyse 77. — Bestimmung der Tonsubstanz 456.
- Tonsubstanz, Bestimmung in Kaolinen, Tonen und tonerdereichen Böden 456.
- Traganth, Wertbestimmung von sterilisiertem und nicht sterilisiertem 370.
- Trane, gehärtete, Nachweis in Fettmischungen 150.
- Trinkwasser, Mikronachweis von Kupfer 150. — Kontrolle mittels Photzellen 73. — Bleivergiftungsgefahr (H. Fuchß, H. Bruns und H. Haupt) 447 [L].
- Trinkwasserhygiene (B. Bürger) 446 [L].
- Trockenhefen, medizinische, Mikrobestimmung des Glutathiongehaltes 154.
- Typhusbakterien, Phenolkoeffizient als Index für andere Desinfektionsmittel 374.
- Unlösliches, Bestimmung, in Mimosa-Extrakten 318; in pflanzlichen Gerbextrakten 318.
- Uran, Bestimmung durch Fällung mittels Ammoniumbenzoats 57; Einfluß des p_H -Wertes auf die Bestimmung mit 8-Oxychinolin 57. — Trennung, von Wolfram 58; von Cadmium 58, 59; von Molybdän 59; qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 129, 130.
- Urobilin, Mikronachweis 132.
- Vanadin, Nachweis 55. — Bestimmung, im Felde 56; in Aluminium-Vanadin-Legierung 57; in Silicategesteinen 59; potentiometrisch in legierten Stählen 232; spektrographisch in legierten Stählen 51. — Qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 130.
- Vanadinoxyde, potentiometrische Bestimmung 56.
- Vanillin, Mikro-Krystalreaktion 146.
- Verdampfungsverhalten, Bestimmung von Schmierölen 456.
- Verfälschungen, Mikronachweis in pulverigen Substanzen 152.
- Vergiftungen, Nachweis, von Cantharidin 463; von Benzol 462; von Aloe 463; von Solanin 464.
- Verwertung des Wertlosen (C. Ungewitter) 450 [L].
- Wasser, Bestimmung, der organischen Stoffe 182; in Gerste, Malz und Hopfen 71. — Untersuchung an Ort und Stelle (H. Klut) 446 [L].
- Wasserdampfdestillation kleiner Substanzmengen, Apparat 279.
- Wassergehalt, Bestimmung in Cumaronharzen 233.
- Wasserlösliches, Bestimmung im Leder 318.
- Wasserstoff, Bestimmung in Gasgemischen 437. — Aktiver, Mikrobestimmung mit schwerem Wasser 144.
- Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Bestimmung im Leder 310. — Beziehungen zur Hydrolysierbarkeit von Saccharose 295. — Mikroapparat zur Messung 281.
- Wasserstoff-Platinelektrode, Mikroapparat 281, 284.
- Wein, Bestimmung des Mannitgehaltes 431.
- Weinbereitung, chemische Untersuchungsmethoden (K. Hennig) 447 [L].
- Weinsäure, Bestimmung 72. — Trennung von Oxalsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure 72.
- Wismut, mikroskopischer Nachweis neben Antimon 210. — Bromatometrische Bestimmung 350, 352.
- Wismut-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 92, 94.
- Wismutverbindungen, Nachweis von Arsen 460.
- Wolfram, photometrische Bestimmung im Stahl 170; Einfluß des p_H -Wertes auf die Bestimmung mit 8-Oxychinolin 57. — Trennung, von Uran 58; von Cadmium 58; qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 130, 131.

- Wolframat, Trennung von Chromat 224.
- Xanthophyll, Nachweis mit Hilfe der chromatographischen Analyse 449.
- Yttrium, spektrographischer Nachweis 45.
- Zellwolle, halbquantitative spektrographische Metallbestimmung 44.
- Zement, Bestimmung des Sulfats 358. — Untersuchung 452. — Einteilung nach der Zusammensetzung 453. — Frischer, Nachprüfung der Zusammensetzung 453. — Erhärteter, Bestimmung des freien Kalkhydrates 454.
- Zement-Industrie, analytische Schnellmethoden 453.
- Zement-Traßmischungen, Bestimmung des freien Kalkhydrates 454.
- Zichorienwurzel, Nachweis in Baldrianwurzelddroge 369.
- Zimtaldehyd, Mikro-Krystallreaktion 146.
- Zink, Mikroreaktion 135, 136. — Bestimmung, bromatometrisch 350, 352; mittels der Dithizon-Mischfarbentitration 34, 36; neben Kupfer 38; in Aluminium 360; maßanalytisch in Arzneimitteln 372; spektrographisch in Elektronmetall 55; Mikrobestimmung in Pflanzenmaterial 376. — Trennung von Cadmium 8; qualitative Mikrotrennung von den übrigen Metallen der Ammoniumsulfidgruppe 127, 129.
- Zink-Kation, Empfindlichkeit der Reaktionen 100, 104.
- Zinkoxyd, Halbmikrobestimmung in Apparatglas 75.
- Zinksulfat, Bestimmung des Sulfats 358.
- Zinn, jodometrische Bestimmung in Gegenwart von Antimon 200.
- Zinnoxid, Trennung von anderen Oxyden 138.
- Zirkon, spektrographischer Nachweis 45.
- Zucker, Untersuchung 292. — Bestimmung, jodometrisch 299; in der Rübe 294; im Blut 237, 238; im Harn 238. — Reduzierende, Bestimmung, in Rohrzuckermelassen 295; geringer Mengen Saccharose 296; nach der Permanganatmethode 297; Mikrobestimmung 238.
- Zuckeranalyse, Anwendung der Bestimmung des Kupferoxyduls 297.
- Zuckerfabrikation, analytische Kontrolle mit Hilfe der Clerget-Formel bei der Diastase-Inversion 294.
- Zuckerfabrikationsprodukte, Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl 293.
- Zuckerindustrie, Bestimmung von Kaliumcarbonat in Destillationslaugen 295.
- Zuckerlösungen, Bestimmung durch Vergärung 443. — Siedepunkterhöhung 295.
- Zuckerrohrsäfte, Bestimmung, der Salze bzw. der Asche 292; der Aminosäuren 293.
- Zuckerrüben, Bestimmung, des Stickstoffs nach Kjeldahl 293; des Zuckers 294.





3 8198 313 603 001

THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



